

科学版研究生教学丛书

单晶结构分析

原理与实践

陈小明 蔡继文 编著



科学出版社
www.sciencep.com

(D-1800.0101)

责任编辑: 刘俊来 王志欣

封面设计: 曹 焯

责任印制: 安春生

高等教育分社

电 话: 010-64002239

传 真: 010-64011127

E-mail: chem@cspg.net

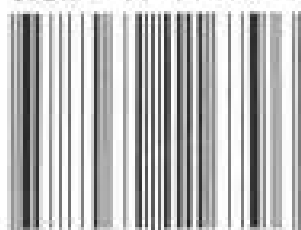
SP' Coursebook Series for Postgraduates

Single-Crystal Structural Analysis

Principles and Practices

Chen Xiaoming Cai Jiwen

ISBN 7-03-011679-8



9 787030 116796 >

ISBN 7-03-011679-8

定 价: 28.00 元



科学版研究生教学丛书

单晶结构分析

原理与实践

陈小明 蔡继文 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书主要介绍了 X 射线晶体衍射的基本原理,晶体的培养与衍射数据的收集,晶体结构解析与精修的基本概念、结果的表达,有关的晶体学数据库和软件资源,结构解析的实际例子及常用的软件使用方法等。本书结合作者多年从事晶体结构分析所积累的经验,总结了结构解析过程中的常见问题与解决方法,并提供最新的有关文献资料。

本书可以作为涉及晶体结构分析工作的化学工作者,尤其是合成、材料和超分子化学等学科的研究生和科研工作者的教材或参考书。

图书在版编目(CIP)数据

单晶结构分析原理与实践/陈小明,蔡继文编著. —北京:科学出版社, 2003

(科学版研究生教学丛书)

ISBN 7-03-011679-8

I. 单… II. ①陈… ②蔡… III. 单晶-晶体结构-结构分析-研究生-教学参考资料 IV. O723

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 058867 号

责任编辑:刘俊来 王志欣 / 责任校对:陈丽珠

责任印制:安春生 / 封面设计:曹 焯

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencpp.com>

源海印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003年9月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2003年9月第一次印刷 印张: 13 1/4

印数: 1—2 500 字数: 241 000

定价: 28.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(路通))

作者简介

陈小明

1961年生,于中山大学获学士和硕士学位,于香港中文大学获博士学位。1992年到中山大学任教,1994年底晋升教授,1996年获“国家杰出青年科学基金”资助,1999年被聘为“长江学者奖励计划”特聘教授。现任中国化学会、晶体学会和稀土学会理事,《科学通报》特邀编辑。主要从事功能金属配合物和配位超分子化合物的设计、控制合成和结构与性能研究,在《美国化学会会志》、德国《应用化学》、《欧洲化学》等杂志上发表论文200多篇。曾获得省部级一、二等自然科学奖两项以及“求是杰出青年学者奖”。

蔡继文

1966年生,1987年毕业于中山大学化学系,1994年获美国休斯顿大学化学系博士学位,1997年到中山大学工作,现任教授、博士生导师、中国晶体学会小分子专业委员会委员、广东省物理学会X射线衍射专业委员会主任委员。主讲《单晶结构分析》等研究生课程,主要研究领域为超分子化学和功能配位化学,已经在国内外学术期刊发表学术论文近70篇。

前 言

X 射线衍射单晶结构分析作为一种可以精确测定分子三维空间结构的物理方法,是现代化学研究中重要的技术手段之一,被日益广泛地应用于化学、材料科学和生命科学等领域的研究,并对以上学科的发展起着重要的推动作用。

晶体学是一门以物理学为理论基础、以计算数学为手段,从原子水平上研究化学物质微观结构的复杂交叉学科。直到 20 世纪 80 年代中期以前,X 射线衍射单晶结构分析主要是晶体学家的专业工作。但是,近十多年来,随着 X 射线衍射仪的日益普及和结构解析软件功能的日趋完善,单晶结构分析已经与其他波谱技术一样,成为常用的结构分析工具。越来越多的化学工作者希望能了解并掌握该技术的基本原理和结果分析方法,充分利用该手段进行结构表征和构效关系的研究。

作者多年讲授“X 射线衍射单晶结构分析”课程,并开展晶体工程和配位聚合物等以晶体结构分析为主要技术手段的研究工作。在多年的教学和实践经验基础上,作者参考国内外有关 X 射线衍射晶体学基本理论的专著,编写成了这本书,希望在简明介绍基础理论的前提下,结合实例着重介绍该方法的应用和主要软件的使用,帮助非晶体学专业的化学工作者了解和掌握 X 射线衍射单晶结构分析方法的基本原理和有关技术。本书主要读者是涉及晶体结构分析工作的化学工作者,尤其是合成、材料和超分子化学等学科的科研工作者和研究生。

本书第一至第八章主要由陈小明编写,第九和第十章主要由蔡继文编写。在完成该书的过程中,作者得到很多同行和朋友的鼓励和帮助,尤其是郑绍良博士协助完成了部分插图,冯小龙老师校阅了部分章节。本书得到“中国科学院科学出版基金”的资助,同时得到科学出版社编辑的很多宝贵意见。在此,作者表示衷心感谢!

作为非专门从事晶体学研究的化学工作者,作者对晶体学的理解难免有所欠缺,若书中有错漏之处,还望专家和读者见谅并不吝赐教。

作 者

2003 年 6 月于中山大学

符号说明

a, b, c	晶胞的单位向量	M_r	相对分子质量
a^*, b^*, c^*	倒易晶胞的单位向量	n	对角滑移面;衍射级数
a, b, c	晶胞参数;滑移面	N_A	阿伏伽德罗常数
a^*, b^*, c^*	倒易晶胞参数	P	简单晶胞
A, B	结构因子的实部和虚部	p	极化因子;机率;参数
A	A 面心晶胞	P_{xyz}	帕特逊函数
B	温度因子;B 面心晶胞	r	半径
C	C 面心晶胞	r	空间向量($=xa + yb + zc$)
d_{hkl}	(hkl)面的面间距	R	菱面体晶胞的符号;残差因子
d_{hkl}^*	倒易点阵向量($=ha^* + kb^* + lc^*$)	t	长度
d	密度;距离	U	单位结构因子;原子位移参数
e, m	电子的电荷和质量	uvw	向量空间坐标
E	归一化结构因子	V	晶胞体积
f	原子散射因子	x, y, z	晶胞中的分数坐标
F	F 面心晶胞	X, Y, Z	坐标轴
$F_{hkl}(F)$	衍射 hkl 的结构因子	Z	原子序数;晶胞中分子数
H	向量($=ha^* + kb^* + lc^*$)	α	结构因子(F)的相角
H	hkl 的简写	α, β, γ	晶胞参数(a, b, c 间的夹角)
hkl	晶面指标;衍射指标	Δ	微小变量
i	对称中心	δ	(小)长度
I	衍射强度;体心晶胞符号	θ	衍射角(布拉格角)
K	内层电子能级(和光谱联系时为 K_α, K_β 等)	λ	波长
k	比例因子	μ	线性吸收系数
L	洛伦兹因子	ρ_{elec}	电子密度函数
m	多重因子;镜面	σ	标准偏差
		$2\theta, \phi, \chi, \omega$	四圆衍射仪的四个圆

目 录

符号说明	vii
第一章 引言	1
1.1 晶体的特征	1
1.2 单晶结构分析简史	1
1.3 晶体结构分析的重要性	2
1.4 结构分析的过程	4
参考文献	5
第二章 衍射几何与结构因子	6
2.1 X射线与衍射几何	6
2.2 衍射强度与结构因子	13
参考文献	18
第三章 晶体对称性与空间群	19
3.1 晶格	19
3.2 十四种布拉维晶格	23
3.3 晶体的对称性	24
3.4 空间群	30
参考文献	40
第四章 晶体培养与衍射实验	41
4.1 单晶的培养	41
4.2 晶体的挑选与安置	44
4.3 四圆衍射仪与数据收集	47
4.4 面探测器衍射仪与数据收集	53
4.5 数据的还原与校正	57
4.6 吸收校正	59
4.7 衍射数据质量的检查与评估	62
4.8 其他衍射方法	63
参考文献	64
第五章 晶体结构解析	65
5.1 结构解析的过程与相角问题	65

5.2	傅里叶合成	67
5.3	帕特森方法	70
5.4	直接法	74
5.5	结构解析中的若干问题	81
	参考文献	86
第六章	结构精修	88
6.1	结构精修与最小二乘法	88
6.2	权重方案与残差因子	92
6.3	精修技巧	95
6.4	结构精修中的若干问题	98
6.5	结构精修结果的检查	109
	参考文献	110
第七章	晶体结构的表达	111
7.1	晶胞参数与分子式	111
7.2	分子几何	111
7.3	分子间的作用	116
7.4	结构图	119
7.5	结果数据表	125
7.6	模拟粉末衍射花样	126
7.7	电子密度	127
	参考文献	129
第八章	晶体学信息文件、数据库与程序资源	130
8.1	CIF 的定义与产生方法	130
8.2	CIF 格式简介	131
8.3	CIF 实例	133
8.4	晶体学数据库	139
8.5	一些单晶结构分析程序简介	141
	参考文献	144
第九章	结构解析的实际例子	145
9.1	经典配合物与空间群 $P\bar{1}$	145
9.2	有机天然产物与绝对结构(构型)的确定	149
9.3	配位聚合物—空间群 Cc 与 $C2/c$	151
9.4	外消旋化合物与手性空间群	153
9.5	含有多个分子的独立单元	155

9.6 晶体结构与氢键及其表达	158
9.7 具有孔洞结构的配位聚合物	159
9.8 非缺面孪晶	161
参考文献	162
第十章 SHELXTL 程序与结构解析和精修	164
10.1 SHELXTL 主要子程序简介	164
10.2 XPREP	166
10.3 XS	168
10.4 XP:结构模型的检查和修改	172
10.5 XL	173
10.6 XP:画图	183
10.7 XCIF	189
10.8 无序基团的精修	189
参考文献	191
索引	193

第一章 引言

1.1 晶体的特征

固态是物质的一种聚集态形式,一般可以分为晶态(crystalline)与非晶态(non-crystalline 或 amorphous)两种状态。在非晶固态物质中,常见的有玻璃、塑料等等,其中分子或原子的排列没有明显的规律。相反,在晶态物质中,原子或分子的排列有明显的规律性。也就是说,晶体(crystal)是一种原子有规律地重复排列的固体物质。由于原子空间排列的规律性,可以把晶体中的若干个原子抽象为一个点,于是晶体可以看成空间点阵。如果整块固体为一个空间点阵所贯穿,则称为单晶体(single crystal),简称单晶。

1.2 单晶结构分析简史

1895年,伦琴(W. C. Röntgen)发现了X射线(X-ray)。由于这种射线穿透力强,对它的本质当时并不了解,不知道它是粒子流还是波,所以用X这一未知数符号表示,称为X射线。由于此一重要的发现,伦琴于1901年获得诺贝尔物理学奖。20世纪初期,X射线衍射研究的先驱——德国科学家劳埃(Max von Laue)开始对晶体的X射线衍射进行研究。他于1912年发表了计算衍射条件的公式,即劳埃方程^[1],并于1914年获得诺贝尔物理学奖。与此同时,布拉格(W. L. Bragg)也提出了布拉格方程^[2],并测定了NaCl和KCl等晶体结构,从此开启了简单无机物晶体结构的研究。布拉格于1915年获得诺贝尔物理学奖。到20世纪30年代,晶体学家们已经测定了一批无机物的晶体结构。而对有机化合物的晶体结构测定,也在1923年取得突破。首例被测定晶体结构的有机化合物是六次甲基四胺^[3]。随后,有关有机化合物、配位化合物和金属有机化合物等的晶体结构研究也取得迅速发展,涉及的结构越来越复杂。有关X射线晶体学的早期历史,在有关文献中^[4,5]有比较详细的记述。

在晶体结构解析的理论和方法方面,早期晶体学家们采用模型法和帕特森法(Patterson methods)。20世纪40年代,直接法(direct methods)的研究也开展起来。仪器方面的发展极大地推动了X射线单晶结构分析的发展。早期采用各种照相方法,而1970年四圆单晶衍射仪的出现,实现了X射线衍射实验技术自动化的第一个重要飞跃。到20世纪80年代,计算机已经被广泛应用于衍射数据收集

的控制、结构解析和结构精化(structure refinement,有时也叫结构修正),从而在相当程度上实现了单晶结构分析过程的自动化。近几十年来,由于理论、衍射仪和计算机技术的飞速发展,X射线结构分析从早期简单化合物的结构分析发展到不仅能解析复杂化合物的结构,而且能够解析十分复杂的蛋白质等生物大分子的结构。1962年,诺贝尔化学奖授予测定肌红蛋白和血红蛋白晶体结构的J. C. Kendrew和M. F. Perutz,诺贝尔生理医学奖则授予用X射线衍射方法测定DNA双螺旋结构的F. H. C. Crick和J. D. Watson。1985年,诺贝尔化学奖授予直接法研究的主要奠基者H. Hauptman和J. Karle。今天,X射线单晶结构分析的理论和技术,尤其是小分子结构分析方面,已经相当成熟。

1.3 晶体结构分析的重要性

众所周知,物质的结构决定物质的物理化学性质和性能,物理化学性质和性能是物质结构的反映。只有充分了解物质的结构,才能深入认识和理解物质的性能,才能更好地改进化合物和材料的性质与功能,设计出性能优良的新化合物和新材料。

探测物质结构的方法有很多种,其中大部分都是基于物质对某些波长的电磁波的吸收或发射,这些均属于波谱方法。当电磁波的量子化能量 $h\nu$ 与物质的某个能级差相匹配时,就发生吸收。因此,这些吸收反映了物质的能级信息,人们就可能从这种吸收谱推导出该物质的一些结构与性质方面的信息。例如,从核磁共振(NMR)谱图可以得到化学位移和耦合常数,通过这些信息可以推导出碳、氢等原子的数量、化学形态、相互关系等等。进而可以得到化合物中化学键合的信息,甚至还可以计算出原子之间的距离。各种不同的波谱方法可以得到各种有用的信息。然而,这些方法无法给出分子或其聚集体的精细几何结构信息。

分子中原子间的键合距离一般在 $100\sim 300\text{pm}$ (即 $1\sim 3\text{\AA}$)范围内,而可见光的波长范围为 $300\sim 700\text{nm}$ 。因此,光学显微镜无法显示分子结构图像。1912年劳埃(M. von Laue)发现,晶体具有三维点阵结构,能散射波长与原子间距相近($\lambda=50\sim 300\text{pm}$)的X射线^[1]。入射X光由于晶体三维点阵引起的干涉效应,形成数目甚多、波长不变、在空间具有特定方向的衍射,这就是X射线衍射(X-ray diffraction)。测量出这些衍射的方向和强度,并根据晶体学理论推导出晶体中原子的排列情况,就叫X射线结构分析。可以认为,X射线结构分析是一门以物理学为理论基础,以计算数学为手段来研究晶体结构与分子几何的交叉学科。X射线结构分析方法包括单晶和粉末结构分析两大分支,广泛应用于物理学、化学、材料科学、分子生物学和药学等学科,成为当前认识固体物质微观结构的最强有力的手段。粉末X射线衍射法的原理与应用可以参考有关专著^[6,7]。而单晶结构分析包括小

分子与生物大分子结构分析两大分支,两者的基本原理大致是一致的。但是,小分子化合物与生物大分子之间在相对分子质量、晶胞体积、衍射能力、稳定性等方面存在巨大的差别,所需研究方法和技术手段也就明显不同。有关生物大分子结构分析的原理与技术,可以参考有关专著^[4,8~10]。本书仅介绍小分子晶体结构分析的基本原理与实践经验。

化学是一门能够创造新物质及分子聚集体的科学,探索新的合成方法与合成结构新颖、具有分子美学或实际用途的新型分子等方面的研究,一直是化学研究最重要部分。材料科学、分子生物学和药学等学科发展和需求,又进一步推动了合成化学的发展。随着科学研究的深入发展,每年都有大量的新化合物被人工合成出来。这些化合物中,有相当部分不仅结构新颖、而且结构也十分复杂,用其他波谱方法难以比较清楚、全面地了解其空间结构。单晶结构分析可以提供一个化合物在固态中所有原子的精确空间位置,从而为化学、材料科学和生命科学等研究提供广泛而重要的信息,包括原子的连接形式、分子构象、准确的键长和键角等数据。另外,还可以从中得到化合物的化学组成比例,对称性以及原子或分子在三维空间的排列、堆积情况。到目前为止,已经有多位科学家借助 X 射线单晶结构分析方法开展研究,取得十分重要成果并获得诺贝尔化学奖。例如, D. C. Hodgkin 因为测定青霉素和维生素 B₁₂ 等重要的生物活性化合物而获得 1964 年获诺贝尔化学奖; W. N. Lipscomb 因为在硼氢化物的结构和键合研究中取得突出贡献而于 1976 年获得诺贝尔化学奖; D. J. Cram, J. M. Lehn 和 C. J. Pederson 因在超分子化学方面的成就而共同于 1987 年获得诺贝尔化学奖。

直到 20 世纪 80 年代中期以前, X 射线单晶结构分析基本上是晶体学家和化学晶体学家的专业工作。但是,过去十多年来,随着晶体结构分析技术手段的提高、单晶衍射仪价格的降低和功能的提高,单晶衍射仪越来越普及。同时,计算与画图等程序功能越来越强大,且使用越来越方便。因此单晶结构分析已经成为十分常见且使用方便的研究方法。在很多的情况下,不一定需要专业晶体学家帮助就可以解决问题。在与合成化学密切相关的学科,包括配位化学、金属有机化学、有机化学、无机材料化学、生物无机化学等领域,特别是与晶体工程和超分子化学^[11~14]相关的科学研究中, X 射线单晶结构分析已经成为必不可少的研究手段。事实上,单晶结构分析是目前诸多固态物质结构分析方法中,可以提供信息最多、最常用的研究方法。因此,单晶结构分析已经成为上述研究领域日常科研工作的一部分,越来越多的非晶体学专业工作者,尤其是化学工作者,希望能够掌握 X 射线结构分析方法的基本知识和使用技巧。

与此同时,与其他任何研究方法一样,熟练掌握 X 射线单晶结构分析方法的最好途径是实践、再实践! 本书仅着重介绍单晶结构分析方面的基础知识与实用技术,希望能帮助非晶体学专业工作者进入 X 射线单晶结构分析方法的大门,进

而经过不断地实践,熟练掌握这一日益重要的研究手段。

1.4 结构分析的过程

X 射线晶体结构分析的过程,从单晶培养开始,到晶体的挑选与安置,继而使用衍射仪测量衍射数据,再利用各种结构分析与数据拟合方法,进行晶体结构解析与结构精修,最后得到各种晶体结构的几何数据与结构图形等结果。利用目前的仪器设备和计算机,一个小分子化合物晶体的 X 射线晶体结构分析全过程可以在半天到数天内完成。图 1.1 概括了晶体结构分析的过程,图中左边的方框列出各种主要步骤,右边则列出每个步骤可以获得的主要结果或数据。

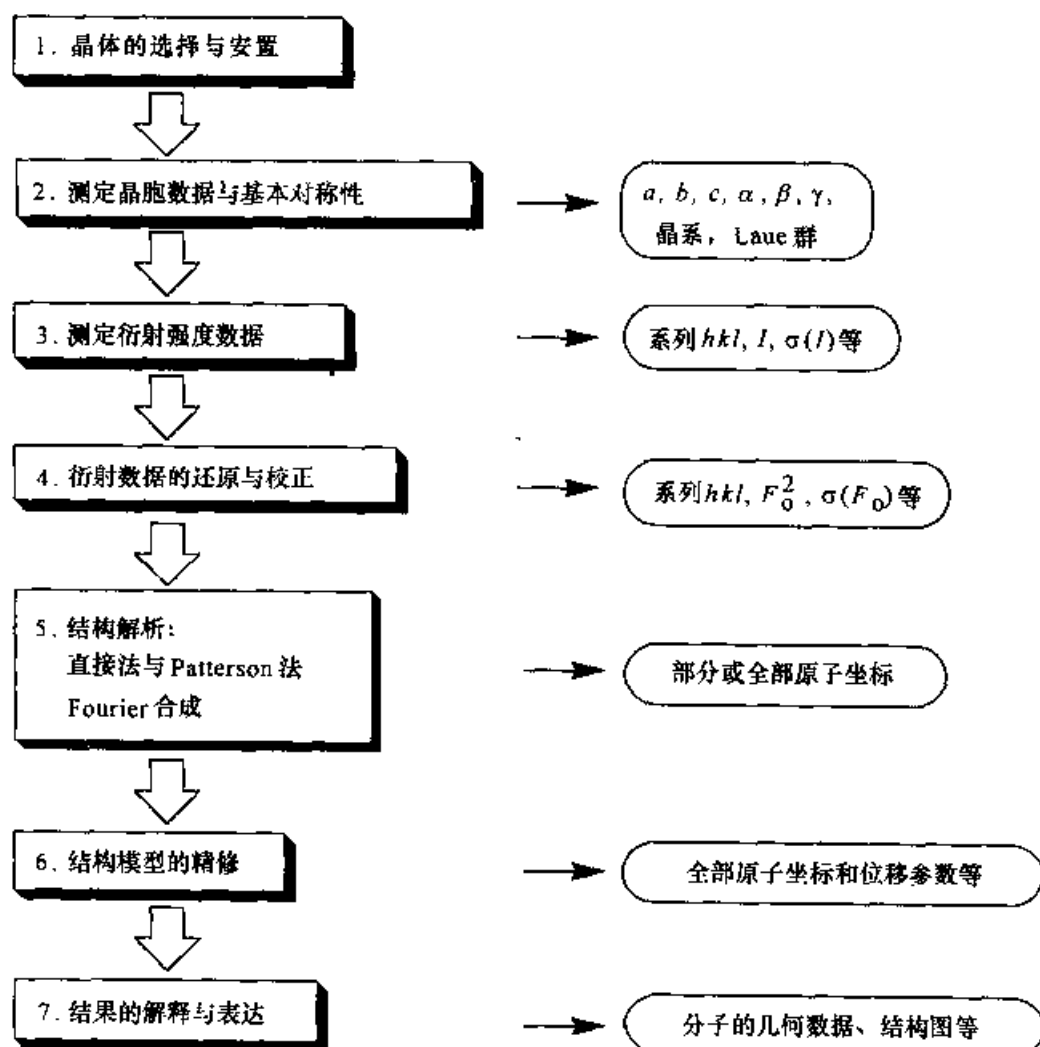


图 1.1 晶体结构分析的步骤

第二章 衍射几何与结构因子

2.1 X射线与衍射几何

2.1.1 X射线的产生

单晶衍射实验所用的 X 射线(X-ray radiation),也称 X 光,通常是在真空度为 10^{-4} Pa 的 X 射线管内,由高压(30~60kV)加速的电子冲击阳极金属靶面时产生。金属靶为高纯金属,例如钨或铜,所产生的 X 射线被相应称为钨靶或铜靶 X 射线。X 射线管(X-ray tube,也称 X 光管)的结构如图 2.1 所示。X 射线的产生有两种机理。第一种是电子冲击阳极物质时,部分能量转换成波长连续的射线,即所谓“白色”X 射线。第二种是高速电子把阳极材料中原子内层电子激发,再由激发态跃迁到内层所发射的特定波长 X 射线,它不仅具有很大的强度,而且其谱峰很窄,称为特征 X 射线。通常用于单晶衍射实验的 X 射线由钨靶或铜靶产生,封闭式钨靶 X 射线的图谱如图 2.2 所示,其功率为 3kW。由于“白色”及较弱的特征谱线(如钨靶 X 射线中的 K_{β} 谱线)的存在,必须加上某种合适的单色器,将这些射线滤去,以得到单色化、高强度的特征 X 射线。考虑到要尽量减少对实验需要的特征 X 射线的吸收,一般采用石墨单色器(graphite monochromator)。这种单色器不能把 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 双重峰分开,因此钨靶 X 射线经单色化(monochromated)后得到的谱线为 K_{α} ,包括 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 射线,称为 MoK_{α} 射线。其波长极据 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 波长及相对强度(2:1)得出: $\lambda_{K_{\alpha}} = (2\lambda_{K_{\alpha 1}} + \lambda_{K_{\alpha 2}})/3 = 71.073\text{pm}$ (即 0.71073\AA)^①。

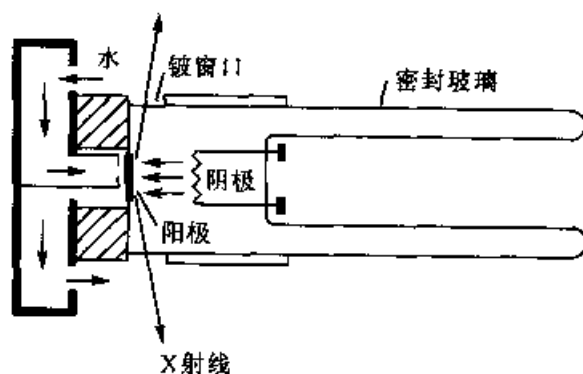


图 2.1 封闭式 X 光管

^① 在晶体学中,国际上基本通用非法定国际标准单位 \AA (中文读 ai,英文 angstrom)。因此,为了实际需要,本书在使用国际标准单位的前提下,在相关长度数据后面加注以 \AA 为单位的数值。

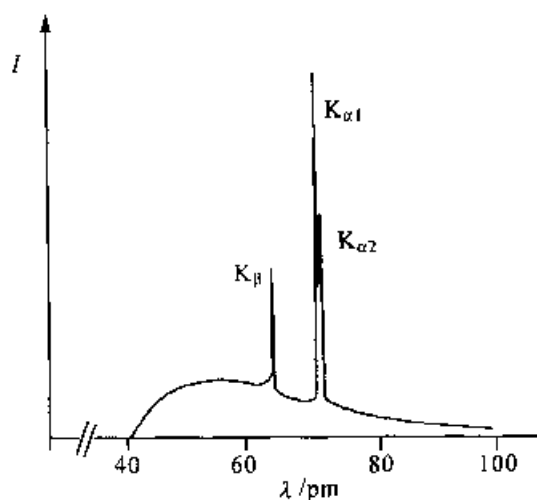


图 2.2 钼靶 X 射线图谱

铜靶 X 射线的图谱类似于钼靶 X 射线^[1,2],其经单色化后得到的 K_{α} 谱线,平均波长为 154.18pm,称为 CuK_{α} 射线。除了普通的封闭式 X 射线管可以作为晶体衍射光源之外,还有旋转阳极靶(rotating anode),它可以发射更大功率的 X 射线(如 18kW)。另外,还有强度更高的由同步辐射(synchrotron diffraction)产生的单色 X 射线也可以作为晶体衍射的光源。不过,由于方便操作,成本也比较低,封闭式的 X 射线管是最常用的光源。

X 射线对人体组织有一定的损害作用。人体受过量 X 射线照射后,可能造成白血球数量的下降,甚至发生放射性疾病,因此,使用 X 射线必须注意安全。采取适当的防护措施可以防止上述损害,例如,避免 X 射线直接照射、采用金属板和含铅有机玻璃阻止 X 射线扩散等。

2.1.2 衍射几何

晶体中由原子组成的点阵在三维空间呈有序排列(参见 3.1 节)。因此,类同于光线与光栅的作用,晶体能对波长与晶格间距相若的射线相互作用,产生相干现象,X 射线照射到晶体上,就会产生衍射效应(diffraction)。其衍射方向和强度,也即衍射花样(diffraction pattern),决定于晶体内部结构及其周期性。可以利用劳埃(Laue)方程和布拉格(Bragg)方程来描述衍射方向,两者的出发点分别为直线点阵和平面点阵,但最终结果是等效的^[1~5]。

通常可以用一维模型作为起点,来理解 X 射线与晶体的相互作用^[3]。一维(one-dimensional)晶格中每个晶格点均对入射 X 射线起弹性散射(scattering)作用,每个晶格点均发射波长不变的圆形波,进而产生相干即衍射。对于一定衍射角 θ 和晶格点距离 d ,会有相应的路径差(path difference) Δ (图 2.3)。这些波进行叠加的结果将会形成一定的衍射花样。当散射角 θ 处于某一数值,使得路径差 Δ 等

将相互抵消;只有当光程差为波长的整数倍时,才可以产生衍射。令这个整数为 h ,则衍射条件为

$$a \cos \theta_{a_0} + a \cos \theta_a = h \lambda \quad (2.2)$$

这个方程规定了一定波长(λ)的入射 X 射线与晶格距离为 a 的一维结构相互作用,以及产生衍射时,入射角 θ_{a_0} 及衍射角 θ_a 之间的关系。对于复杂的晶体衍射,也即三维的真实晶体,晶胞中往往含有多个原子。由于这些原子可以依照晶体的内部规律抽象成点阵点(参见 3.1 节),因此其衍射规律与单原子结构类似。根据上述单原子构成的一维结构衍射的原理可以推测,对子晶体的 b 轴和 c 轴方向,产生衍射的条件与 a 轴方向的情况类似。因此,入射 X 射线与晶胞参数为 a, b 和 c 的晶体作用时,产生衍射的条件为

$$\begin{aligned} a \cos \theta_{a_0} + a \cos \theta_a &= h \lambda \\ b \cos \theta_{b_0} + b \cos \theta_b &= k \lambda \\ c \cos \theta_{c_0} + c \cos \theta_c &= l \lambda \end{aligned} \quad (2.3)$$

这就是三维劳埃方程,它是晶体产生衍射的严格条件。当上述条件充分满足时,就会产生衍射,形成所谓衍射点(英语中通常称为 reflection,反射点)。上式中波长 λ 的系数 hkl 就叫做衍射指标(reflection indices),它们必须为整数,也就是不能连续变化。但是,衍射指标之间不要求相互之间为互为质数,即可以有倍数关系,这一点与晶面指标有明显的区别。因此,衍射点是分立、不连续的,空间只有某些方向出现衍射^[2]。

另一方面,也可以用二维模型作为起点,推导 X 射线与晶体相互作用的关系式^[1~4]。当 X 射线照射 (hkl) 晶面(晶面的定义参见 2.1.4 节)时,若要求各点散射线的相角相同,互相加强,必须要求 X 射线的入射角与反射角相同,为 θ 。这时,如图 2.5 所示,光程差为 Δ 。要实现相角相同,还需要光程差 Δ 为 X 射线波长 λ 的整数倍。依此可以推导出,晶体产生 X 射线衍射的方向由如下方程确定:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (2.4)$$

这就是布拉格方程,式中 d 为晶面 (hkl) 间距, θ 为衍射角(布拉格角), n 为衍射级数, λ 为 X 射线波长。布拉格方程和劳埃方程实际上是等效的。对于每一套指标为 hkl 、间隔为 d 的晶格平面,其衍射角与衍射级数 n 直接对应。

晶体可以看成由无限的点阵点所组成,可以划分出无限多不同的晶面。随着

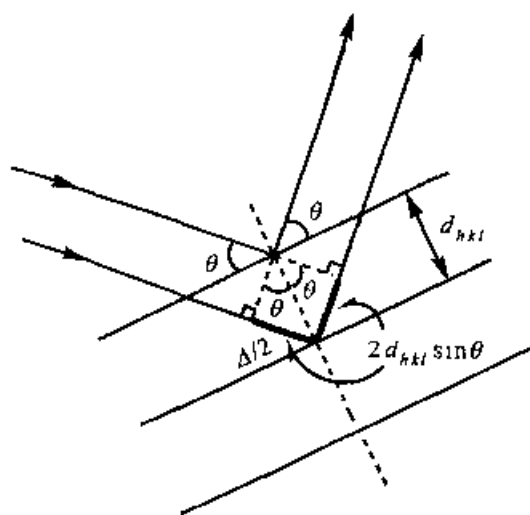


图 2.5 布拉格方程的推导

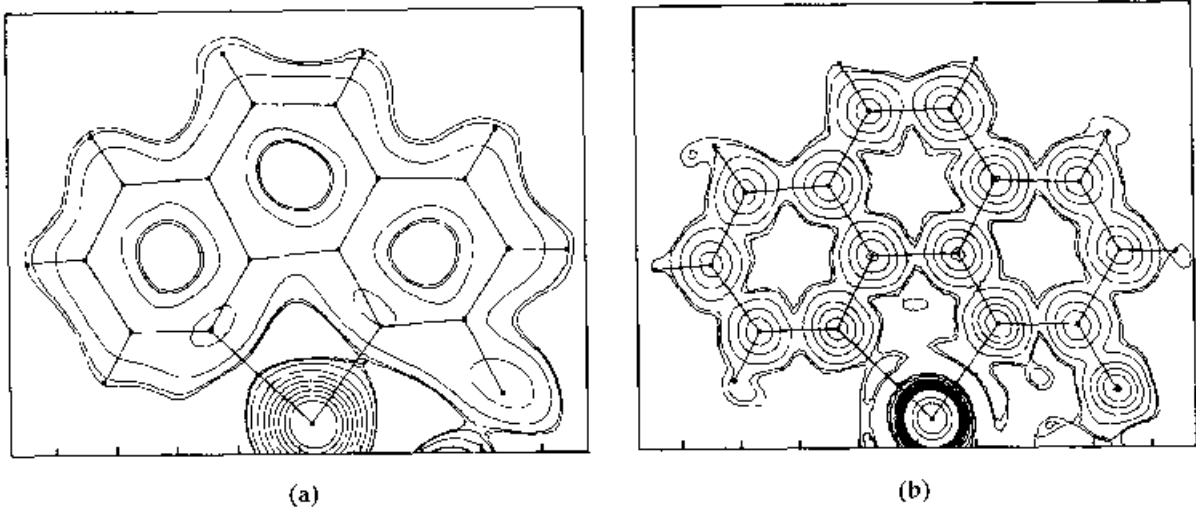


图 2.6 某结构片段在不同分辨率情况下的电子密度等高线图
(a) 分辨率为 150pm; (b) 分辨率为 78pm

级衍射, 即 $n=1$, 由 2.1.2 节可知, 衍射点 (hkl) 由某个晶面产生, 该晶面与晶胞的取向关系由密勒指数 (Miller indices) hkl 来表示。晶体的空间点阵可以划分为一族平行、等间距的平面点阵, 称为晶面 (lattice planes)。晶面可以用密勒指数 (hkl) 来描述其空间取向, h, k 和 l 为互质的整数。晶面指标为 (hkl) 表示该晶面族中, 离坐标原点最近的晶面与坐标轴 a, b 和 c 的截距分别为 $1/h, 1/k$ 和 $1/l$, 如图 2.7 的晶面指标 hkl 为 (134) 。如果某个晶面指标为 0, 则表示该晶面与相应晶轴的截距为 0, 即平行于该晶轴。例如, $(100), (010)$ 和 (001) 晶面分别平行于 bc, ac 和 ab 轴。图 2.8 示意了沿 c 轴方向投影的若干平面点阵的取向。

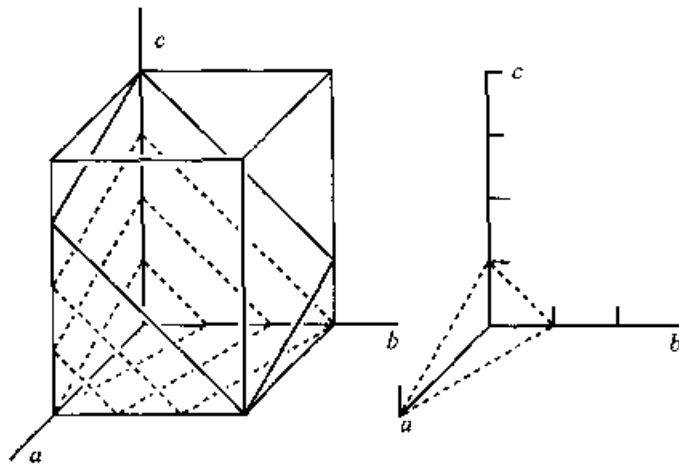


图 2.7 平面点阵 (134) 的取向

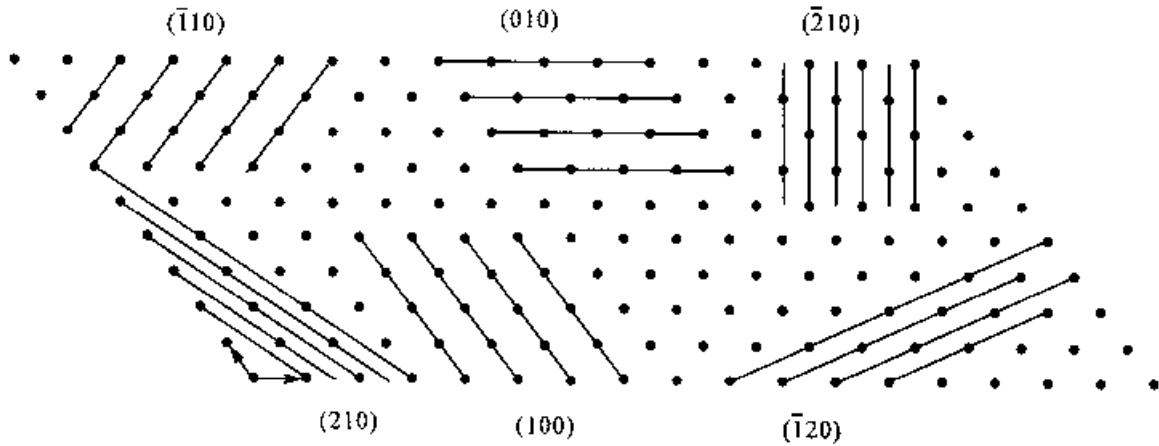


图 2.8 沿 c 轴方向投影的若干平面点阵的取向

2.1.5 倒易点阵

从布拉格方程的倒数关系方程式(2.5)以及相关的几何关系,可以用数学引导出所谓倒易点阵(reciprocal lattice)。倒易点阵可以用来描述衍射空间,衍射点相当于倒易空间的点阵点。倒易空间可以理解为晶格的数学衍生空间,晶格点阵用晶胞向量(vectors) a 、 b 和 c 表示,体积为 V ;倒易点阵用向量 a^* 、 b^* 和 c^* 表示,体积为 V^* ,两者之间具有如下关系:

$$\begin{aligned} a \cdot a^* &= b \cdot b^* = c \cdot c^* = 1 \\ a \cdot b^* &= a \cdot c^* = b \cdot a^* = b \cdot c^* = c \cdot a^* = c \cdot b^* = 0 \\ V \cdot V^* &= 1 \end{aligned} \quad (2.7)$$

相应地,倒易晶胞参数 a^* 、 b^* 和 c^* 的单位为 0.01nm^{-1} (1\AA^{-1})。

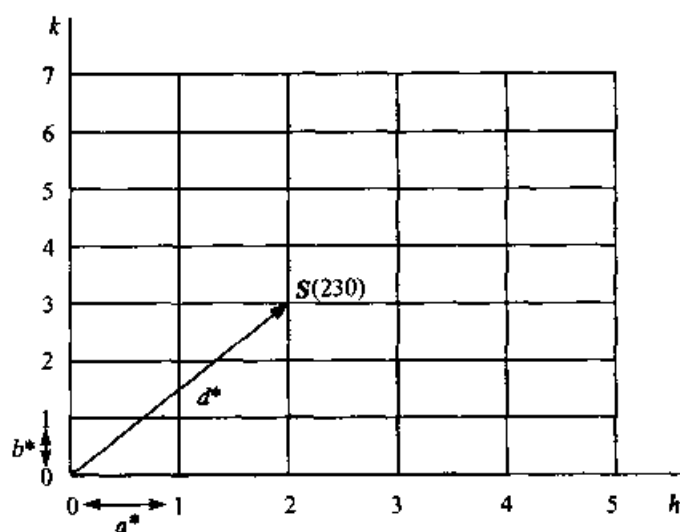
由 V 和倒易点阵的定义可以推导出:

$$\begin{aligned} a^* &= \frac{b \times c}{V}; & b^* &= \frac{c \times a}{V}; & c^* &= \frac{a \times b}{V} \\ a^* &= bcsina/V; & b^* &= acsin\beta/V; & c^* &= absiny/V \\ a^* &= 1/d_{100}; & b^* &= 1/d_{010}; & c^* &= 1/d_{001} \end{aligned}$$

图 2.9 为正交体系中,倒易点阵面 $hk0$ 的示意图,其中的向量 S 表示衍射指标(230)。根据定义可以推导出 S 与衍射角有如下的关系:

$$|S| = d^* = 2\sin\theta/\lambda$$

由此可以看出,倒易点阵可以直观地表示衍射方向,我们可以通过衍射仪的控制程序,利用倒易晶胞参数来推导并计算衍射几何,预测所有需要测量的衍射点的空间位置。现在,人们已经设计出将衍射点显示在同一个三维空间(即倒易空间)的软件,通过旋转衍射点,分别得到 $a^*(0kl)$ 、 $b^*(h0l)$ 和 $c^*(hk0)$ 三个投影面,测量平行的衍射指标之间的距离和夹角,便可以估算出晶胞的大小。根据倒易点阵

图 2.9 正交体系中的 $hk0$ 倒易点阵面

和晶胞的定义,晶体的晶轴(crystal axes)长度越长,相应倒易晶胞晶轴长度就越短。因此,晶胞越大,其衍射花样中的点越密。

2.2 衍射强度与结构因子

前面章节已经介绍了晶体对 X 射线衍射的方向。下面将介绍衍射强度(diffraction intensities)是如何与衍射指标相关的,以便明白为什么测量大量衍射强度数据以后,可以确定晶胞中原子的排列。

2.2.1 原子散射因子

X 射线散射是由核外电子所引起的,故原子的散射强度就大约正比于原子序数。但是,原子实际上具有一定的体积,核外电子云密度的分布随半径 r 的增加而减少,并非只是集中在一个点上。因此,原子对 X 射线散射不仅与其电子分布有关,而且与衍射角 θ 和波长 λ 有关。如图 2.10 所示,散射中心(即电子)偏离衍射平面时,会产生一定的光程差,偏离距离从 0 到 d 所产生的光程差为 $0-\lambda$,而相应相角差为 $0-2\pi$ 。如果电子偏离理想位置的距离为 δ ,则相应的相角差为 $2\pi\delta/d^{[3]}$ 。

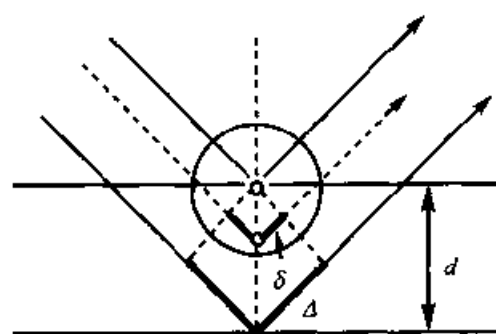


图 2.10 原子壳层中不同位置电子引起的散射光相角位移
(δ 和 Δ 为散射光的光程差, d 为晶面间距)

将原子中不同空间位置对 X 射线的散射贡献加和起来,就是原子的散射因子

(scattering factor 或 formfactor), 记为 f 。也就是说, 一个原子对 X 射线的散射能力大致正比于其原子序数。由于氢原子的核外电子数很少, 对 X 射线散射的贡献很少, 因此氢原子的位置在 X 射线衍射中难以精确确定。另一方面, 原子散射因子 f 的数值不仅与原子的电子数有关, 而且随衍射角 θ 的增加而减少。晶体学中, 通常把碳、氮、氧等非氢原子统称为轻原子(light atoms), 而最轻的氢原子仍直接称为氢原子, 比较明显重于碳的原子称为重原子(heavy atoms)。从图 2.11 可以看出, 随衍射角 θ 的增加, 轻、重原子的 f 数值均明显减少。由于轻原子的 f 数值本身较小, 随着衍射角 θ 的增加, f 的绝对值数值变得更加小。因此, 轻原子对低 θ 角的衍射贡献相对比较明显。对于诸如有机分子之类的轻原子结构, 高 θ 角衍射数据并不会起很大作用, 使用 MoK_α 射线时, θ 角达到 25° 的数据可以了。相反, 重原子对高 θ 角的衍射贡献相对比较明显, 故含重原子的晶体衍射数据应该测量到比较高的角度。

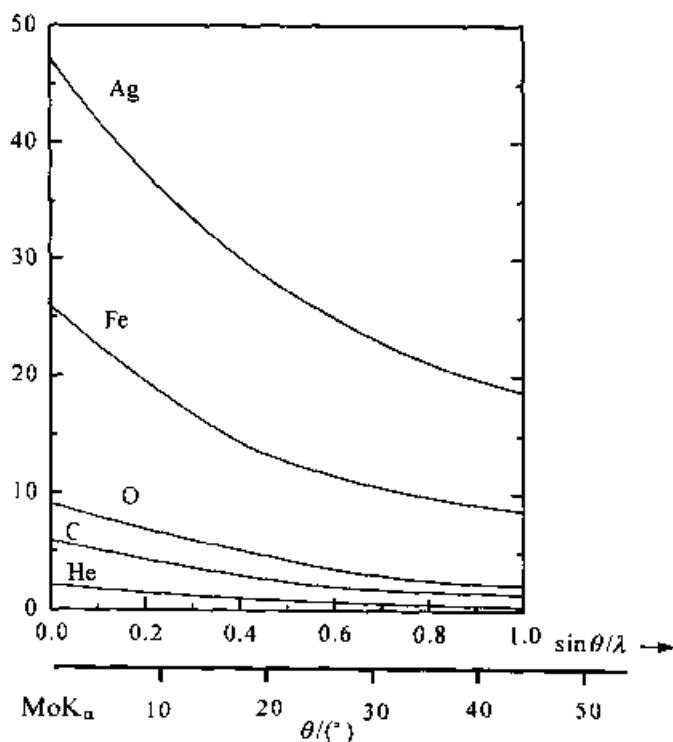


图 2.11 一些原子的散射因子 f 随衍射角 θ 的增加而衰减的曲线

另外, 与分散于原子外围的价层电子相比, 原子核内层电子集中于核周围且占有比较大的电子密度, 对 X 射线散射起关键作用。因此, 除了在极低的衍射角度, 中性原子(neutral atom)与其离子对 X 射线散射的差别贡献非常小。在实际工作中, 几乎所有 X 射线衍射实验均采用中性原子的散射因子参与结构计算。

2.2.2 原子的位移参数

事实上,原子在晶体中并不是静止不动的,而是不停地运动着,甚至在接近绝对零度时依然在运动。它们随温度不同而处于不同的振动状态,也与周围化学环境有关。显然,原子离开其平衡位置会对散射产生影响。这种影响与上面所讨论的X射线衍射与电子在空间分布情况有关的情况类似。原子的振动意味着它们在一定程度上离开其平衡位置所组成的晶面(图 2.12)。晶面间的距离 d 越小,原子离开晶面的距离(记为 u)越大,所产生的相角差就越大,对散射因子的影响就越大。假定原子在各个方向的热振动强度是相同的,即各向同性(isotropic)(即球形的),其平均的振幅为 u^2 ,则有

$$f' = f \cdot \exp(-8\pi^2 u^2 \sin^2 \theta / \lambda^2) = f \cdot \exp(-2\pi^2 U / d^2) \quad (2.8)$$

平均的振幅 u^2 就是所谓“原子位移参数”(atomic displacement parameters),记为 U 。由于 U 随温度的升高而增大,所以通常被称为原子温度因子(atomic temperature factors)。从方程式(2.8)可以看出,降低晶体的温度有利于提高 f' 的数值,从而提高衍射强度。

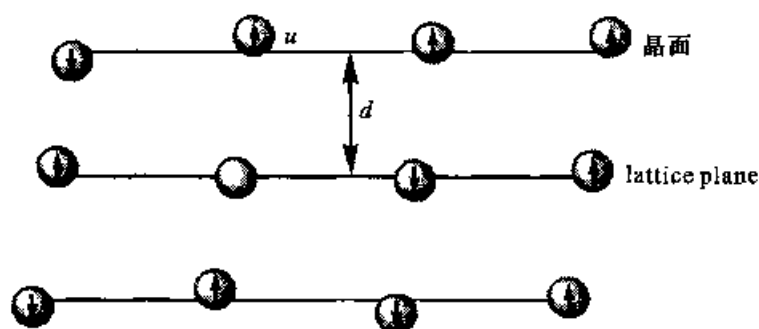


图 2.12 由原子热运动而引起的相角偏差

各向同性振动只是一种简化的情况。实际上,由于每个独立原子周围不同方位的化学环境往往有一定的不同,原子在晶格中各个方向热振动强度是不同的,也就具有各向异性(anisotropic)的特点。各向异性的振动,可以用三个主轴为 U_{11} , U_{22} 和 U_{33} 的椭球来描述,其交叉项 U_{23} , U_{13} 和 U_{12} 的数值决定该椭球的形状和取向。这时,可以将方程式 2.8 变为

$$f' = f \cdot \exp[2\pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2U_{23} k l b^* c^* + 2U_{13} h l a^* c^* + 2U_{12} h k a^* b^*)] \quad (2.9)$$

其中, hkl 为衍射指标, a^* , b^* , c^* 为倒易点阵的单位长度。通常, U_{ij} 的单位是 10^{-20}m^2 (即 \AA^2)。为了节省篇幅,不少刊物用“等效各向同性位移参数”(equivalent isotropic atomic displacement parameters) U_{eq} [$U_{\text{eq}} = (U_{11} + U_{22} + U_{33})/3$] 来报道原子的位移参数。一般说来,重原子的 U 值在 $0.005 \times 10^{-20} \sim 0.02 \times 10^{-20} \text{m}^2$

(即 $0.005 \sim 0.02 \text{ \AA}^2$) 之间, 轻原子在 $0.02 \times 10^{-20} \sim 0.06 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ (即 $0.02 \sim 0.06 \text{ \AA}^2$) 之间。端基原子(或基团) 如果与分子结合不太紧密时, U 值可到达 $0.06 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ (即 0.06 \AA^2) 或以上。

文献中, 有时使用不同的位移参数定义方式, 如 B 因子。 B 与 U 的关系为 $B = 8\pi^2 U$ 。 利用 B 因子, 可以把方程式(2.9) 改写为

$$f' = f \cdot \exp(-8\pi^2 u^2 \sin^2 \theta / \lambda) = f \cdot \exp(-B \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2) \quad (2.10)$$

2.2.3 结构因子与相角问题

假定在单胞中只有一个原子(即原子 1), 其坐标 (x_1, y_1, z_1) 位于坐标 $(0, 0, 0)$, 对于每个衍射 hkl , 其散射振幅 $F_{c(1)}$ 可以用指数方程表示为

$$F_{c(1)} = f_1 \cdot \exp(-2\pi^2 U / d^2) \quad (2.11)$$

实际工作中, 需要测定的晶体结构并非单原子结构。 当以上单胞中 (x_2, y_2, z_2) 点出现第二个原子(即原子 2), 其简化的二维结构如图 2.13 所示。 由于原晶胞不变, 则此时晶体的衍射几何不发生改变。 但是, 原子 2 不处于原点, 它所产生的散射波与原子 1 的散射波的相角差在每个衍射点上均会有所不同。 同理, 如果在其他位置进一步加入其他原子, 也会有相似的情况。 这种散射波光程差的产生原因类似于原子中不同位置的电子对 X 射线衍射时具有一定相角差的情况, 也类似于原子在振动时偏离中心时产生相角差的情况。 原子离开原点的距离, 与衍射波的相角有直接的关系, 因为从原点向 a, b 或 c 的任何方向移动距离为一个单位时, 相角从 0 变为 2π , 由原子 i 产生的散射波与晶胞原点相对的相角差可以从三个坐标轴的方向加以考虑。 为了便于描述和理解, 图 2.14 仅考虑 a, b 轴方向的情况。 对于坐标在 (x_i, y_i, z_i) 的原子, 在三个坐标轴方向离开原点的距离分别为 ax_i, by_i, cz_i , 这些位移分别除以晶面距离 $a/h, b/l, c/l$, 就可以得到:

$$\Delta\alpha_{i(a)} = 2\pi \frac{x_i a}{a/h}; \quad \Delta\alpha_{i(b)} = 2\pi \frac{y_i b}{b/k}; \quad \Delta\alpha_{i(c)} = 2\pi \frac{z_i c}{c/l}$$

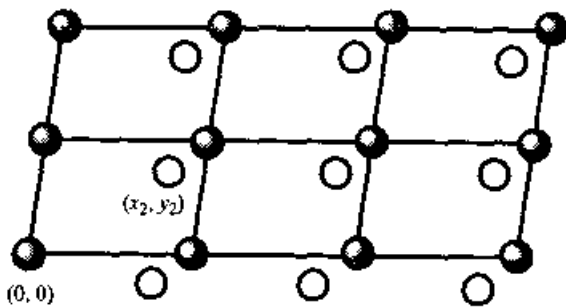


图 2.13 由两套等同二维点阵错开形成的双原子结构

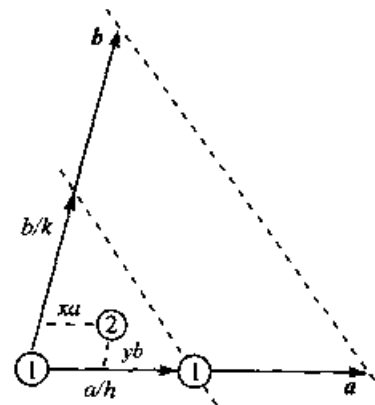


图 2.14 原子 2 引起的衍射波相对于原子 1 的相角差的计算

把这三个方向的相角差加和起来,就得到该原子的相角差,即

$$\alpha_i = 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \quad (2.12)$$

由于有这个相角差,散射波就成为一种复数量(图 2.15)。对于第 i 个原子,结构因子(structure factors)为

$$F_i = f_i \exp(i\alpha_i) = f_i(\cos\alpha_i + i\sin\alpha_i) = A_i + iB_i \quad (2.13)$$

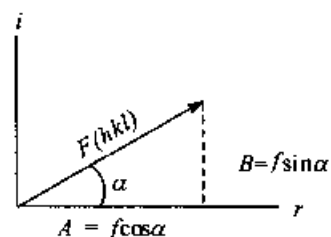


图 2.15 一个衍射向量的复数表示

根据数学原理,有

$$|F| = \sqrt{A^2 + B^2}, \quad \alpha = \tan^{-1}(B/A) \quad (2.14)$$

晶胞中任何不在原点的原子,均具有与 i 原子类似的贡献。在考虑到每个原子对应的相角差不一样的情况下,晶胞中所有原子的贡献加和起来,就叫结构因子 F 。对于指标为 hkl 的衍射,有

$$F = \sum f_i [\cos 2\pi(hx_i + ly_i + lz_i) + i \sin 2\pi(hx_i + ly_i + lz_i)] \quad (2.15)$$

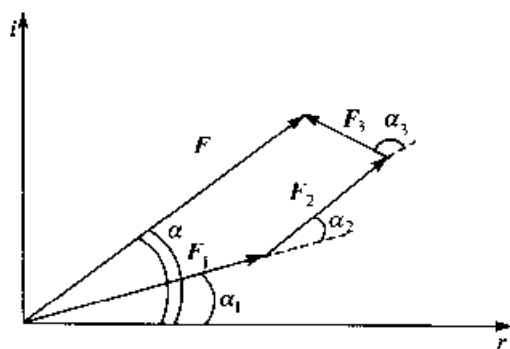


图 2.16 原子结构因子向量的加和

这种原子散射因子的向量加和,可以用图形来表示(图 2.16)。根据每个 F_i 的振幅和相角,在复数坐标系中,可以标出每个向量。例如,向量 F_1 , F_2 和 F_3 加和的结果就得到向量 F ,向量 F 实部的平方值相当于实验得到的 $I(\propto F^2)$ 值,而相角 α 可以参照方程式(2.14),由实部和虚部的加和计算出来:

$$\alpha = \tan^{-1} \left(\frac{\sum_i f_i \sin \alpha_i}{\sum_i f_i \cos \alpha_i} \right) = \tan^{-1} \left(\frac{\sum_i B_i}{\sum_i A_i} \right) \quad (2.16)$$

但是,衍射实验无法记录相角 α 的数值,而只能得到结构因子的振幅值,即 $|F|$ 。因此,求出相角值就成为 X 射线晶体结构分析中的中心问题,被称相角问题(phase problem)。

值得特别指出的是,对于中心对称的结构,结构因子的表达式可以明显简化。因为结构中有对称中心,对于每一个坐标为 (x, y, z) 的原子,在坐标 $(-x, -y, -z)$ 处必定有相同的原子。这时,结构因子的表达式为

$$F = \sum_{i=1}^{n/2} f_i [\cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) + i \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] + \sum_{i=1}^{n/2} f_i [\cos 2\pi(-hx_i - ky_i - lz_i) + i \sin 2\pi(-hx_i - ky_i - lz_i)]$$

$$= 2 \sum_{i=1}^{n/2} f_i \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \quad (2.17)$$

因此, $A_{hkl} = +|F_{hkl}|$ 或 $-|F_{hkl}|$; $B=0$; $\alpha_{hkl} = 0$ 或 π 。中心对称结构的相角问题也因而简化成“符号问题”(sign problem), 只要确定 α_{hkl} 为 0 或 π 就解决问题了。也就是说, 在解析晶体结构的过程中, 中心对称结构比非中心对称结构要容易一些。有关相角问题的解决, 将在第五章中讨论。

参 考 文 献

- [1] 周公度. 晶体结构测定. 北京: 科学出版社, 1981
- [2] 周公度, 郭可信. 晶体和准晶的衍射. 北京: 北京大学出版社, 1999
- [3] Massa M, Crystal Structure Determination. translated into English by R. O. Gould. Berlin: Springer, 2000
- [4] Glusker J P, Lewis M, Rossi M. Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists. New York: VCH Publisher Inc., 1995. 406
- [5] Clegg W, Blake A J, Gould R O, Main P. Crystal Structure Analysis: Principles and Practices. Oxford: Oxford University Press. 2001

单晶体都属于三维点阵。为了直观,这里采用简化的二维点阵来说明。图 3.1(a)显示 $[\text{Cu}_2(\text{o phen})_2]$ 分子^[1]在晶胞中二维平面上的排列,其中每个结构基元为一个 $[\text{Cu}_2(\text{o phen})_2]$ 分子,可以抽象为一个点阵点,从而形成一个点阵,如图 3.1(b)所示。显然,每个点阵点按在空间排列而成的平面点阵的单位向量平移,就与另一个点阵点(即分子)完全重叠。

可以用三个互相不平行的单位向量 a , b 和 c 描述点阵点在空间的平移,通过这些向量的操作,可以得到整个点阵。点阵中任意点可以用向量 r 表示:

$$r = n_1 a + n_2 b + n_3 c \quad (3.1)$$

其中 n_1 , n_2 和 n_3 为整数。点阵是抽象的数学概念,其原点可以任意选定。需要指出的是,晶体学上的坐标系均采用右手定则,即食指代表 x 轴,中指代表 y 轴,大拇指代表 z 轴。

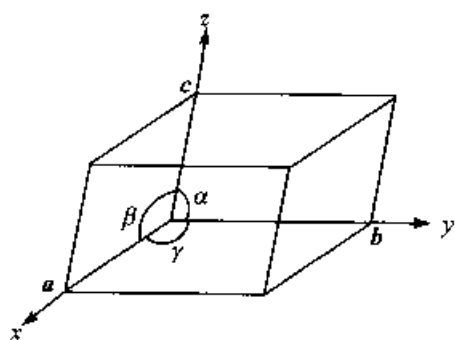


图 3.2 晶胞及其参数

3.1.1 晶胞参数

晶体的空间点阵可以选择三个互相不平行的单位向量 a , b 和 c , 用它们可以画出一个六面体单位,称为点阵单位。相应地,按照晶体结构的周期性所划分的六面体单位就叫晶胞 (cell)。三个单位向量的长度 a , b 和 c 以及它们之间的夹角 α , β 和 γ 就叫晶胞参数 (unit cell parameters)。其中, α 是 b 和 c 的夹角, β 是 a

和 c 的夹角, γ 则是 a 和 b 的夹角(图 3.2)。数学上,可以表示为

$$a = |a|, b = |b|, c = |c|; \alpha = b \wedge c, \beta = a \wedge c, \gamma = a \wedge b$$

晶体中可代表整个晶体点阵的最小体积,称为素晶胞 (primitive cell), 也叫简单晶胞 (简称单胞)。为了直观,这里采用简化的二维晶胞来说明。如图 3.3(a)中 1~4 所示,一种晶体点阵有多种选取简单晶胞的可能方式。从图 3.3 可以看出,这些简单晶胞具有相同的体积,各有一个点阵点。选择合适的晶胞,必须以有利于描述晶体的对称性为基本原则,即选择对称性最高的晶胞。也就是说,要选择具有 2 次、4 次甚至 6 次等高对称性的晶胞。晶胞原点一般选在倒反中心上。简单晶胞的所有夹角可能都是非直角。有时候,可能划出一个体积数倍于简单晶胞、且对称性更高的晶胞[图 3.3(b)之 6]。在这种情况下,通常选择这一体积更大、具有多个点阵点的晶胞,以便更好地表达晶体的对称性。这些就是带心晶胞,也叫复晶胞,每个复晶胞所包含点阵点数为 2, 3 或 4。

无机和有机化合物的晶胞长度通常在 $300 \sim 4000 \text{ pm}$ ($3 \sim 40 \text{ \AA}$) 之间,如果是蛋白质结构的话,可以达到 10 nm (100 \AA)。每个晶胞中原子的数目一般在数个到上千个之间。

表 3.1 七个晶系

三斜 triclinic	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
单斜 monoclinic	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
正交 orthorhombic	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
四方 tetragonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
六方 hexagonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
三方 trigonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
立方 cubic	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

注:表中“ \neq ”仅指不需要等于。

晶系确定之后,可以根据不同晶系和右手坐标系来确定晶轴。对于三斜晶系来说,由于没有任何轴对称元素,因此可以在采用右手坐标系的前提下,任意确定三个晶轴。在单斜晶系有一个特征的(unique)、与其他两个晶轴互相垂直的晶轴,它一般被定为 b 轴。相应地, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, β 角就不一定等于 90° 。对于三方、六方和四方晶系, c 轴总是被指定为特征轴(unique axis)。

当一个未知晶体的晶胞参数被测定以后,其晶系就可以大致确定了。但是,晶系是由特征对称元素所确定的,而不是仅由晶胞的几何形状(即晶胞参数)决定。因此,在实验误差范围内,晶胞参数满足某个晶系的要求只是必要的条件,而不是充分的条件。例如,曾经出现一个晶体的晶轴夹角 $\beta \neq 90^\circ$,而 $\alpha = \gamma = 90.02(3)^\circ$,即在实验误差范围内可以认为是 90° 。表面上该晶体属于单斜晶系,其实际晶系为三斜, b 轴方向并没有 2 次轴或镜面对称元素。在这一例子中, α 和 γ 只是偶然等于 90° ,实际衍射强度数据中,衍射指标为 (hkl) 的衍射点强度在实验误差范围内并不等于衍射指标为 $(\bar{h}k\bar{l})$ 的衍射点强度。同样,如果某一晶体在实验误差范围内出现 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$,但晶体结构中不存在立方晶系的特征对称元素(如 3 次对称轴,参见表 3.2),则该晶体的晶系依然不能归属为立方晶系,它可能归属为对称性更低的四方或其他晶系。必须注意,晶系的错误确定将可能导致衍射数据收集的错误,而且很可能导致结构无法解析。

表 3.2 七个晶系的特征对称元素

晶系	特征对称元素
三斜	无
单斜	一个 2 次对称轴或对称面
正交	三个互相垂直的 2 次对称轴或两个互相垂直的对称面
四方	有一个 4 次对称轴
六方	有一个 6 次对称轴
三方	有一个 3 次对称轴
立方	四个立方体对角线上有 3 次轴

注:对称轴包括旋转、螺旋轴;对称面包括镜面和滑移面。

3.2 十四种布拉维晶格

晶体的各种晶胞可以分为七种晶格或点阵(lattice)形式,如果加上带心晶胞,就有十四种点阵形式,即布拉维(Bravais)晶格。简单晶胞用字母 P 表示(来自 primitive),单面带心则用 C 表示(表示 C 面,即垂直于 c 轴的平面带心;如果 A 或

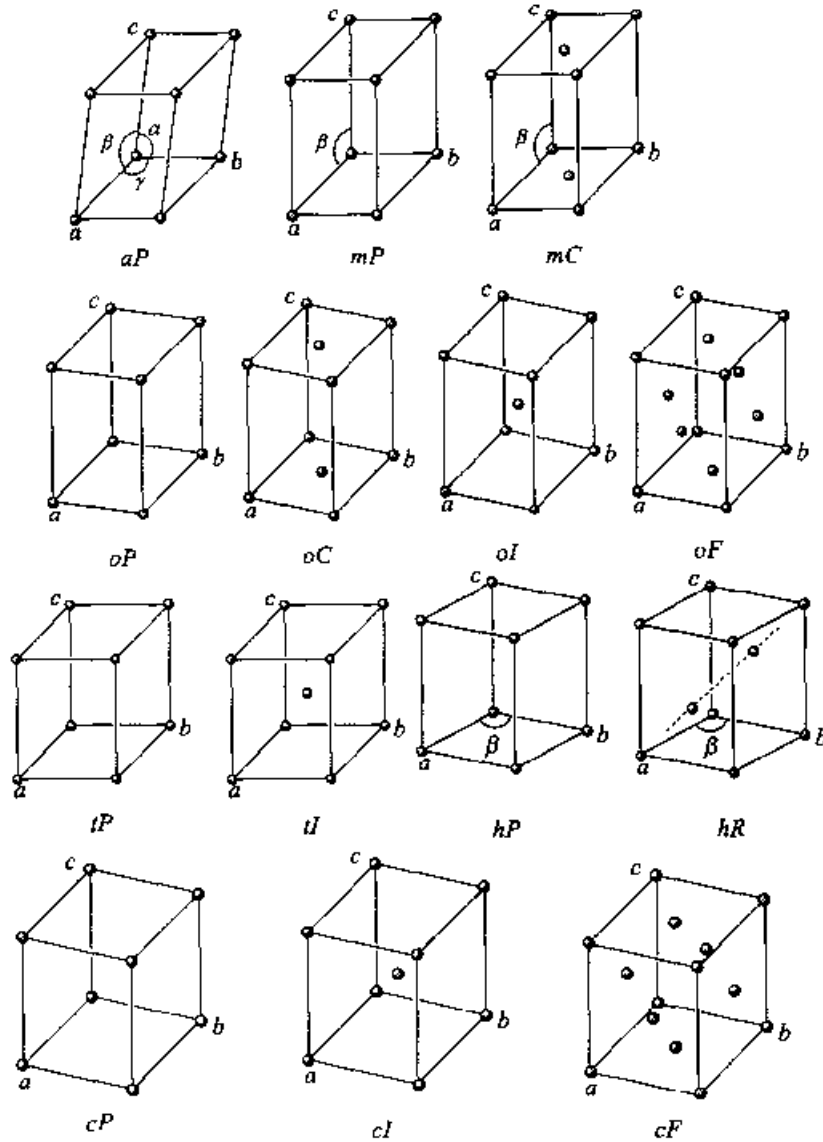












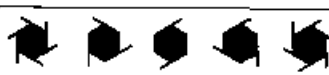





图 3.5 十四种 Bravais 晶格

aP : 三斜(triclinic); mP : 简单单斜(monoclinic primitive); mC : 底心单斜(monoclinic C-centered); oP : 简单正交(orthorhombic primitive); oC : C底心正交(orthorhombic C-centered, 取轴方法不同, 可以相当于 A 心底); oI : 体心正交(orthorhombic body-centered); oF : 面心正交(orthorhombic face-centered); tP : 简单四方(tetragonal primitive); tI : 体心四方(tetragonal body-centered); hP : 简单三方或六方(trigonal or hexagonal primitive); hR : 菱面体, 按六方取晶胞(Rhombohedral hexagonal setting); cP : 简单立方(cubic primitive); cI : 体心立方(cubic body-centered); cF : 面心立方(cubic face-centered)

致结构无法解析。因此,正确确定晶体的对称性是至关重要的。

对称元素的标记,在晶体学上通常用 Hermann-Mauguin 符号(即国际符号),而在光谱学中,更常用的是 Schoenflies 符号。在《晶体学国际表》(以下简称《国际表》)^[2~4]中,晶体学对称元素的位置用特定的图形符号来表示,其中最常见的一些符号如表 3.3 所示。这些记号与《国际表》A 卷一致。采用这些记号有利于用图形方式表达晶胞中的所有对称元素。

表 3.3 重要对称元素的书写与图形记号

对称元素类型	书写记号	图示记号	
		垂直于纸面	在纸面内
平移向量	a, b, c		
倒反中心	$\bar{1}$		
旋转轴	2		
	3		
	4		
	6		
螺旋轴	2_1		
	$3_1, 3_2$		
	$4_1, 4_2, 4_3$		
	$6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$		
反轴	$\bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$		
镜面	m		
滑移面	a, b, c	在纸面内滑移 --- 离开纸面滑移 ····	
	n	·····	
	d	·····	

3.3.1 简单对称元素

对一个结构基元在空间上进行某种操作,结构基元中任何一点的周围环境与原先一致,其中任何两点之间的距离不发生改变,这种操作就称为对称操作。进行对称操作所依据的几何元素,就称为对称元素。晶体结构的基本特点是空间点阵结构,其对称性与分子本身有一些区别。除了分子可能具有的旋转(rotation)、反映(reflection)、倒反(inversion)和旋转-倒反(rotainversion)这些点对称性操作之

外,晶体学中还可以具有平移(translation)、螺旋(screw)和滑移反映(glide-reflection)等三种操作。

倒反中心(inversion center, 也叫对称中心, 记为 $\bar{1}$)与镜面(mirror plane, m)是比较简单和常见的对称操作。这两个操作均能让一个物体产生其镜像,与旋转轴是不同类型的对称元素(参见图 3.8)。由于所有对称操作必须在一个完整的晶格中进行,即晶体具有“无限”点阵结构,与单个分子仅具有点对称性的情况明显不同,在晶体学中只有 2, 3, 4 和 6 次轴(符号 2, 3, 4, 6)。当然这并不意味着具有 5 重对称性的分子不能晶化,但确实意味着这样的对称性元素不能在晶格中存在。应当指出,在准晶材料中允许存在这些在单晶中不允许的 5 次轴或者更高次的对称轴(如 8 次轴)作为其内在对称元素^[5]。

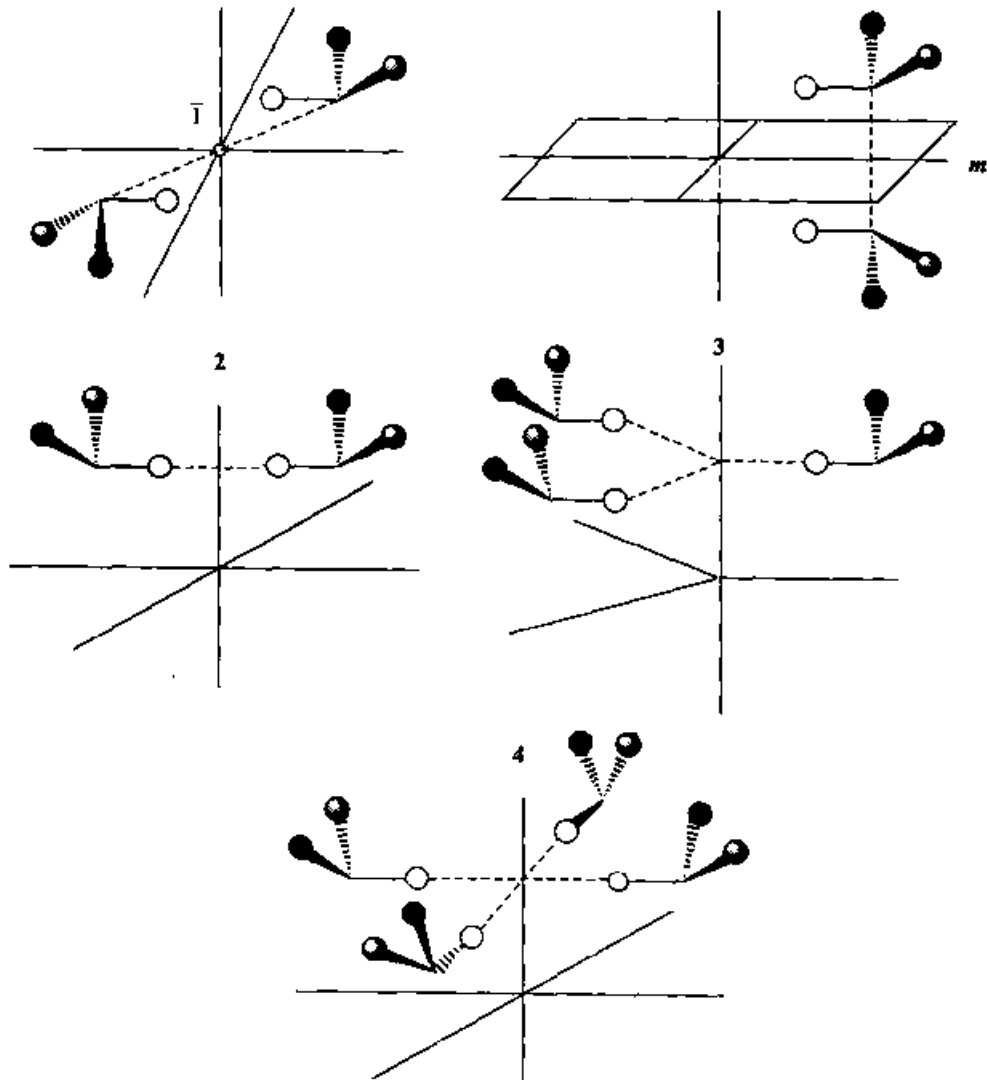


图 3.8 倒反中心、镜面 m 、2、3 和 4 重旋转轴
(图中实心、灰色和空心圆圈代表相同或不同原子或基团)

3.3.2 对称元素的组合与点群

对称元素的组合(combination)指的是体系中两个实际存在对称元素的加和。例如一个2次轴同垂直于它的一个镜面的组合能用 $2/m$ 这个符号简要地表示。

对称元素的组合可能产生其他对称元素。如图3.9所示的 $2/m$ 在2次轴镜面的交点处就生成了一个对称中心。偶次轴与对称中心或镜面的组合,具有这样的规律:如果偶次轴上有一个对称中心,则必定有一个垂直于该轴的镜面;反过来,如果镜面上有一个对称中心,则必定有一个垂直于该镜面的二次旋转轴。

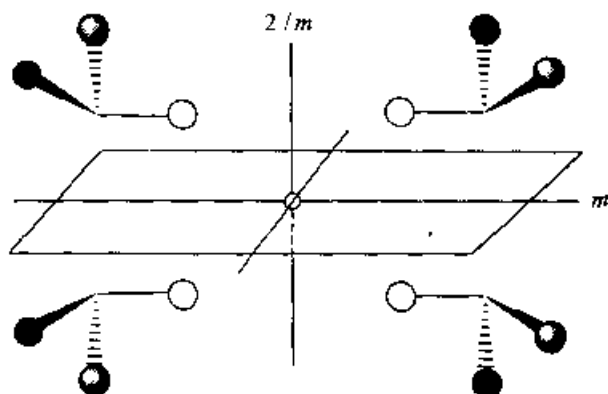


图 3.9 2次轴与镜面 m 的组合生成 $2/m$ 及其相应的对称中心 $\bar{1}$

如果两个交角为 π/n 的两个2次轴相交于一点,则交点必定出现一个垂直于该两个2次轴的 n 次旋转轴。类似地,相交夹角为 π/n 的两个镜面的交线必为一个 n 次旋转轴,也可以反过来说,即如果有一个镜面通过 n 次旋转轴,则一定有 n 个夹角为 π/n 的镜面通过该轴。

从宏观的角度看,晶体是有限大小的物体,因此不能拥有平移对称操作。所以晶体的外形所表现出来的对称元素只有中心对称、镜面、旋转轴或反轴,对应于点对称操作。利用群论理论,可以精确地将所有的可能的点对称性组合为32个独立的晶体点群(point groups,也叫 crystal classes)。这32个晶体点群又可以根据对称性的不同,分为230个空间群(space groups)。有关空间群的内容,将在3.4节进一步介绍。

3.3.3 包含平移的对称性元素

分子对称性属于点对称性,没有平移对称性。相反,单晶体是三维点阵,具有单位向量。晶格平移本身就是简单的对称性元素。同时,平移也可以同其他对称性元素进行组合。

1. 平移与其他对称性元素的组合

平移对称性与在晶胞顶点的一个倒反中心的组合如图3.10(a)所示。当然其

中的一个结果就是在不同的顶点均有一个倒反中心存在。此外,倒反中心出现在每条边、每个面,以及晶胞中心。镜面、螺旋轴和反螺旋轴等对称性元素也有类似的情况。例如,图 3.10(b)表示出平移与镜面组合的情况。

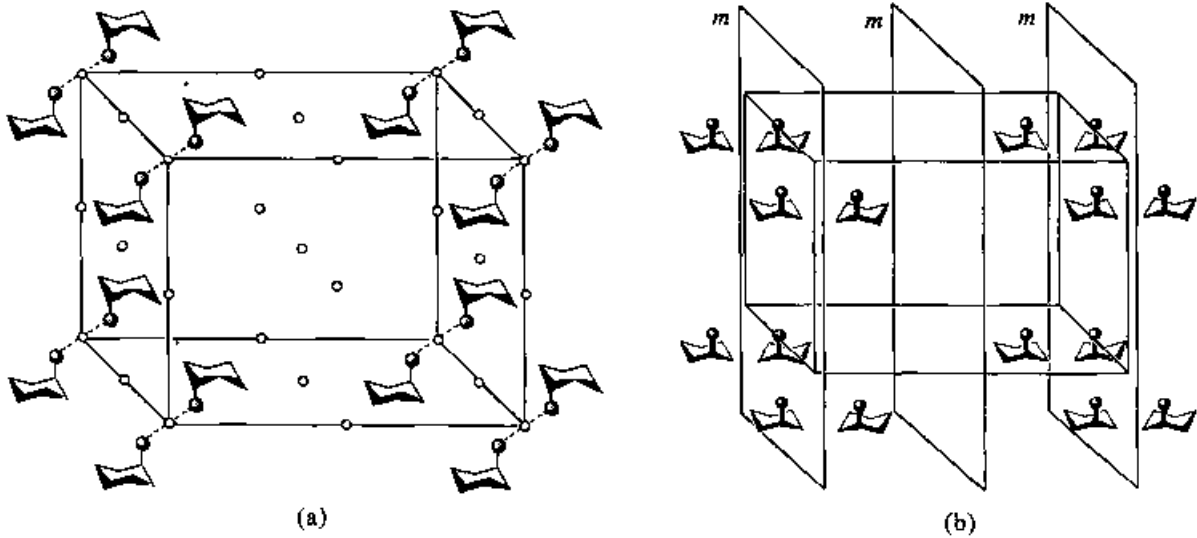


图 3.10 平移与对称中心的组合(a)以及平移与镜面的组合(b)

2. 平移与其他对称性元素的偶合

所谓对称性的偶合(coupling),是指两个并非独立存在的对称操作联合作用,形成一个新的对称元素。平移与镜面和旋转轴偶合可以产生出一些非常重要的新对称元素,即滑移反映(glide reflection)和螺旋轴(screw axis)。除了滑移反映和螺旋轴之外,有旋转和倒反操作可以偶合出 $\bar{3}$, $\bar{4}$ 和 $\bar{6}$ 反轴(rotainversion axis)。

滑移反映 即平移与镜面的偶合,如图 3.11 所示。图中灰色球和空心圆分别表示结构基元实际存在和不存在的位置。在 1 处的结构基元通过一个镜面反映到达 2 处,然后平移半个平移向量长度,到 3 处。如此重复操作,这个结构基元可经过 4 处到达 5 处。从 1 到 5 相当于结构基元平移了一个单位向量的距离。

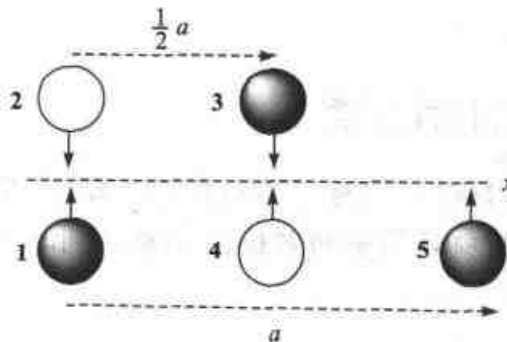


图 3.11 滑移反映

滑移方向可以平行于晶轴的方向,这时,相应的滑移面(glide planes)称为 a ,

b, c 滑移面。如果滑移方向与一个晶面的对角线平行, 则称为 n 滑移面。显然, 图 3.11 所示的是一个 a 滑移面。

螺旋轴 平移与旋转轴的偶合, 就产生了所谓螺旋轴。这是晶体学中很常见的对称元素, 记为 n_m , n 表示螺旋轴的阶次, m 表示沿螺旋轴方向平移的分量。结构基元绕该螺旋轴旋转 $360^\circ/n$ 后, 沿该螺旋轴方向平移 m/n 单位向量长度。例如, c 方向的 2_1 螺旋轴[图 3.12(a)]表示某点 (x, y, z) 顺时针旋转 $360^\circ/2 = 180^\circ$ 之后, 平移到 $1/2c$ 。 c 方向的 3_1 螺旋轴[图 3.12(b)]表示某点 (x, y, z) 顺时针旋转 120° 之后, 平移到 $1/3c$ 。 如果为 3_2 螺旋轴, 则平移值为 $2/3c$ 。

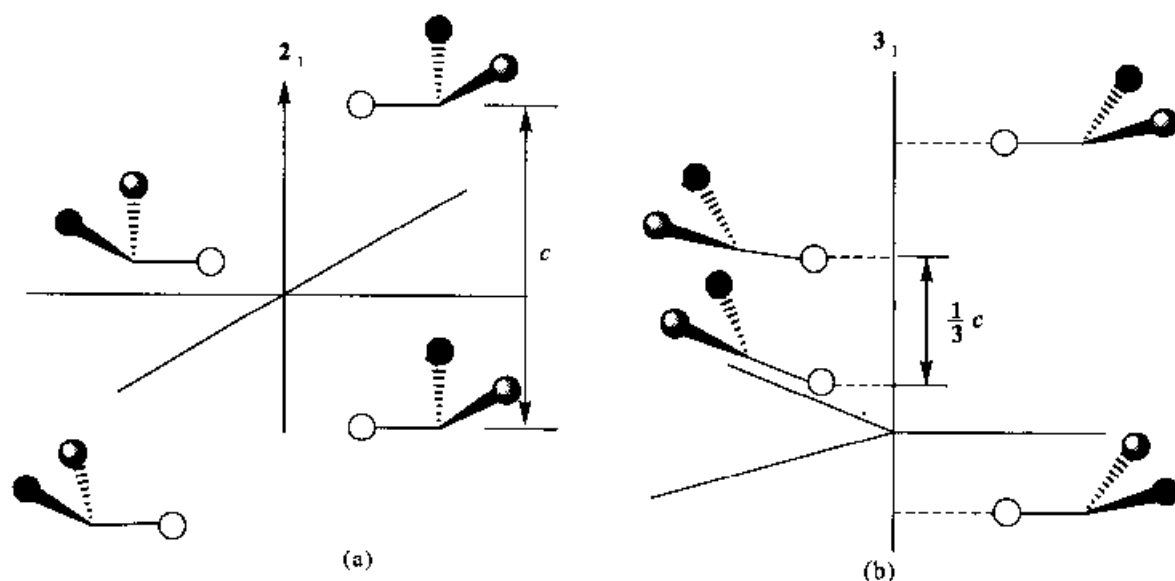


图 3.12 c 方向上的 2_1 螺旋轴(a)和 3_1 螺旋轴(b)

(图中实心、灰色和空心圆圈代表相同或不同原子或基团)

滑移面和螺旋轴这两种对称性均有利于化合物在晶体中的堆积, 因此在晶体中广泛存在。前者尤其适合于外消旋化合物在晶体中的堆积, 两种对映体沿滑移面两边有序排列。后者尤其适合于单个对映体化合物在晶体中的堆积, 因为它不含有镜面或者倒反对称性。

3.3.4 不对称单元

在空间群的对称操作作用下, 可以产生出晶胞中全部原子的最少数目的原子或原子团, 就叫不对称单元(asymmetric unit)或不对称单位, 也叫晶体学独立单元(crystallographic independent unit)。在《国际表》A 卷^[2]中每个空间群都列出晶胞中各种对称元素的情况。

在晶胞中仅有一种没有分子内对称性的分子时, 不对称单元中往往只有一个分子。有时候, 也会有两个甚至三个, 这些分子的取向或构型可能不一样。当分子本身具有对称性时, 这些对称性有可能在晶体结构中得到保留, 分子因此占据晶体

表 3.4 32 个点群和 230 个空间群

晶系	点群	空间群编号	空间群记号	备注	晶系	点群	空间群编号	空间群记号	备注
三斜	1	1	$P1$	手性	正交	mmm	50	$Pban$	中心
	$\bar{1}$	2	$P\bar{1}$	中心			51	$Pmna$	中心
单斜	2	3	$P2$	手性			52	$Pnna$	中心*
		4	$P2_1$	手性			53	$Pmna$	中心
		5	$C2$	手性			54	$Pcca$	中心*
	m	6	Pm	非心			55	$Pbam$	中心
		7	Pc	非心			56	$Pccn$	中心*
		8	Cm	非心			57	$Pbcm$	中心
		9	Cs	非心			58	$Pnmm$	中心
	2/m	10	$P2/m$	中心			59	$Pmnm$	中心
		11	$P2_1/m$	中心			60	$Pbcn$	中心*
		12	$C2/m$	中心			61	$Pbca$	中心*
13		$P2/c$	中心	62			$Pnma$	中心	
14		$P2_1/c$	中心*	63			$Cmcm$	中心	
正交	222	15	$C2/c$	中心			64	$Cmca$	中心
		16	$P222$	手性	65	$Cmmm$	中心		
		17	$P222_1$	手性*	66	$Cccm$	中心		
		18	$P2_12_12$	手性*	67	$Cmma$	中心		
		19	$P2_12_12_1$	手性*	68	$Ccca$	中心*		
		20	$C222_1$	手性*	69	$Fmmm$	中心		
		21	$C222$	手性	70	$Fddd$	中心*		
		22	$F222$	手性	71	$Immm$	中心		
	正交	$mm2$	23	$I222$	手性	72	$Ibam$	中心	
			24	$I2_12_12_1$	手性	73	$Ibca$	中心	
			25	$Pmm2$	非心	74	$Imma$	中心	
			26	$Pmc2_1$	非心	75	$P4$	手性	
			27	$Pcc2$	非心	76	$P4_1$	手性*	
			28	$Pma2$	非心	77	$P4_2$	手性	
29			$Pca2_1$	非心	78	$P4_3$	手性*		
30			$Pnc2$	非心	79	$I4$	手性		
31			$Pmn2_1$	非心	80	$I4_1$	手性*		
32			$Pba2$	非心	81	$P\bar{4}$	非心		
四方	4	33	$Pna2_1$	非心	82	$I\bar{4}$	非心		
		34	$Pnn2$	非心	83	$P4/m$	中心		
		35	$Cmm2$	非心	84	$P4_2/m$	中心		
		36	$Cmc2_1$	非心	85	$P4/n$	中心*		
	$4/m$	37	$Ccc2$	非心	86	$P4_2/n$	中心*		
		38	$Amn2$	非心	87	$I4/m$	中心		
		39	$Abm2$	非心	88	$I4_1/a$	中心*		
		40	$Ama2$	非心	89	$P422$	手性		
		41	$Abu2$	非心	90	$P42_12$	手性*		
		42	$Fmm2$	非心	91	$P4_122$	手性		
	四方	422	43	$Fdd2$	非心*	92	$P4_12_12$	手性*	
			44	$Imn2$	非心	93	$P4_222$	手性*	
			45	$Iba2$	非心	94	$P4_22_12$	手性*	
			46	$Imu2$	非心	95	$P4_122$	手性*	
47			$Pmmm$	中心	96	$P4_32_12$	手性*		
48			$Pnnn$	中心	97	$I422$	手性		
mmm	49	$Pccm$	中心	98	$I4_122$	手性*			

续表

晶系	点群	空间群编号	空间群记号	备注	晶系	点群	空间群编号	空间群记号	备注	
四方	4mm	99	$P4mm$	非心	三方	32	149	$P312$	手性	
		100	$P4bm$	非心			150	$P321$	手性	
		101	$P4_2cm$	非心			151	$P3_112$	手性*	
		102	$P4_2nm$	非心			152	$P3_121$	手性*	
		103	$P4cc$	非心			153	$P3_212$	手性*	
		104	$P4nc$	非心			154	$P3_221$	手性*	
		105	$P4_2mc$	非心			155	$R32$	手性	
		106	$P4_2bc$	非心			156	$P3m1$	非心	
		107	$I4mm$	非心			157	$P31m$	非心	
		108	$I4cm$	非心			158	$P3c1$	非心	
	109	$I4_1md$	非心	159	$P31c$	非心				
	110	$I4_1cd$	非心*	160	$R3m$	非心				
	42m	111	$P4_2m$	非心	161	$R3c$	非心			
		112	$P4_2c$	非心	162	$P\bar{3}1m$	中心			
		113	$P4_21m$	非心	163	$P\bar{3}1c$	中心			
		114	$P4_21c$	非心*	164	$P\bar{3}m1$	中心			
		115	$P\bar{4}m2$	非心	165	$P\bar{3}c1$	中心			
		116	$P\bar{4}c2$	非心	166	$R\bar{3}m$	中心			
		117	$P\bar{4}b2$	非心	167	$R\bar{3}c$	中心			
		118	$P\bar{4}n2$	非心	168	$P6$	手性			
		119	$I\bar{4}m2$	非心	169	$P6_1$	手性*			
		120	$I\bar{4}c2$	非心	170	$P6_5$	手性*			
	4/mmm	121	$I\bar{4}2m$	非心	171	$P6_2$	手性*			
		122	$I\bar{4}2d$	非心	172	$P6_4$	手性*			
		123	$P4/mmm$	中心	173	$P6_3$	手性			
		124	$P4/mcc$	中心	174	$P\bar{6}$	非心			
		125	$P4/nbm$	中心*	175	$P6/m$	中心			
		126	$P4/nnc$	中心*	176	$P6_3/m$	中心			
		127	$P4/nbm$	中心	177	$P622$	手性			
		128	$P4/nnc$	中心	178	$P6_122$	手性*			
		129	$P4/nmm$	中心*	179	$P6_522$	手性*			
		130	$P4/ncc$	中心*	180	$P6_222$	手性*			
		131	$P4_2/nmc$	中心	181	$P6_422$	手性*			
		132	$P4_2/mcm$	中心	182	$P6_322$	手性*			
		133	$P4_2/nbc$	中心*	183	$P6mm$	非心			
		134	$P4_2/nm$	中心*	184	$P6cc$	非心			
		135	$P4_2/nbc$	中心	185	$P6_3cm$	非心			
		136	$P4_2/nmm$	中心	186	$P6_3mc$	非心			
		137	$P4_2/nnc$	中心*	187	$P\bar{6}m2$	非心			
		138	$P4_2/ncm$	中心*	188	$P\bar{6}c2$	非心			
		139	$I4/mmm$	中心	189	$P\bar{6}2m$	非心			
		140	$I4/mcm$	中心	190	$P\bar{6}2c$	非心			
三方	3	141	$I4_1/amd$	中心*	六方	6mm	191	$P6/nmm$	中心	
		142	$I4_1/acd$	中心*			192	$P6/mcc$	中心	
		143	$P3$	手性			193	$P6_3/mcm$	中心	
		144	$P3_1$	手性			194	$P6_3/mmc$	中心	
	$\bar{3}$	145	$P3_2$	手性						
		146	$R3$	手性						
		147	$P\bar{3}$	中心						
		148	$R\bar{3}$	中心						

续表

晶系	点群	空间群编号	空间群记号	备注	晶系	点群	空间群编号	空间群记号	备注
立方	23	195	$P23$	手性	立方	432	213	$P4_132$	手性*
		196	$F23$	手性			214	$I4_132$	手性
		197	$I23$	手性		$\bar{4}3m$	215	$P\bar{4}3m$	非心
		198	$P2_13$	手性*			216	$F\bar{4}3m$	非心
		199	$I2_13$	手性			217	$I\bar{4}3m$	非心
	$m\bar{3}$	200	$Pm\bar{3}$	中心			218	$P\bar{4}3m$	非心
		201	$Pn\bar{3}$	中心*			219	$F43c$	非心
		202	$Fm\bar{3}$	中心			220	$I43d$	非心*
		203	$Fd\bar{3}$	中心*		$m\bar{3}m$	221	$Pm\bar{3}m$	中心
		204	$Im\bar{3}$	中心			222	$Pn\bar{3}n$	中心*
		205	$Ia\bar{3}$	中心*			223	$Pm\bar{3}n$	中心
	206	$Pa\bar{3}$	中心*	224			$Pn\bar{3}m$	中心*	
	432	207	$P432$	手性			225	$Fm\bar{3}m$	中心
		208	$P4_232$	手性*			226	$Fm\bar{3}c$	中心
		209	$F432$	手性			227	$Fd\bar{3}m$	中心*
		210	$F4_132$	手性*			228	$Fd\bar{3}c$	中心*
		211	$I432$	手性			229	$Im\bar{3}m$	中心
		212	$P4_332$	手性*			230	$Ia3d$	中心*

注:表中手性、非心、中心分别指该空间群属于手性、非中心对称或中心对称空间群,*表示该空间群可以由系统消光规律惟一确定。

下面一个空间群推导的简单例子,可以帮助我们理解空间群是如何由对称操作的组合得到的。单斜晶系中的 $2/m$ 点群,可能具有 2 次轴、 2_1 螺旋轴、 m 镜面和 c 滑移面这些对称性。为了简明,这里不考虑非标准设置的单斜晶系空间群及其对称性,即取平行于 2 次旋转轴或 2_1 螺旋轴方向为 b 轴,则镜面 m 和 c 滑移面垂直于 b 轴。单斜晶体的晶格类型可能是简单 P 晶格和底心 C 晶格。 P 和 C 晶格与 2 次轴、 2_1 螺旋轴、 m 镜面和 c 滑移面对称性进行组合,共有 8 种可能性: $P2/m$, $P2/c$, $P2_1/m$, $P2_1/c$, $C2/m$, $C2/c$, $C2_1/m$ 和 $C2_1/c$ 。由于 2_1 螺旋轴可以由 C 格子和 2 次旋转对称操作组合产生, $C2_1/m$ 与 $C2/m$ 是等价的, $C2_1/c$ 与 $C2/c$ 也是等价的,因此,属于 $2/m$ 点群的空间群只有 6 个: $P2/m$, $P2/c$, $P2_1/m$, $P2_1/c$, $C2/m$ 和 $C2/c$ 。

3.4.2 空间群的国际记号

《国际表》A 卷大致按照对称性由低向高的次序,将 230 种空间群全部收集在其中。《国际表》A 卷给出各个空间群记号(space group notation)及对称性、劳埃对称性、普通位置(general positions)(即等效点系)、系统消光条件、特殊位置(special positions)等等。特殊位置指的是具有一定对称性的位置,例如处于倒反中心、镜面或对称轴上。空间群记号写在左上角,第一个大写字母表示所属布拉维点阵的种类,接着按照一定的规定,最多用三个位置给出主要对称操作。这三个位置对应的方向与晶体所属的晶系及其特征对称性有关,有关规定列于表 3.5。注意,空间群记号的正规写法是,包括布拉维点群种类及对称性符号在内的所有字母均

表 3.5 各晶系空间群国际记号中三个位置代表的方向

晶 系	位置所代表的方向		
	1	2	3
三斜 triclinic	—	—	—
单斜 monoclinic	<i>b</i>	—	—
正交 orthorhombic	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
四方 tetragonal	<i>c</i>	<i>a</i>	(110)
六方 hexagonal	<i>c</i>	<i>a</i>	(210)
三方 trigonal	<i>c</i>	<i>a</i>	(210)
立方 cubic	<i>c</i>	(111)	(110)

为斜体,阿拉伯数字为正体,螺旋轴的平移分量为下标,详细情况可以参照《国际表》A卷。

为了简单明了,人们总是选择合适的方向作为晶轴,以便尽量使对称元素在晶轴或晶轴的对角线方向上。在七个晶系中,每个晶系均有自己的特征对称元素。如在三斜晶系中没有特殊的方向,因为它除了对称中心以外不存在其他对称元素。在单斜体系中,特征对称元素为2次轴或对称面,*b*轴一般认为是特征轴(unique axis), β 是特征角(unique angle)。有时因为晶轴取向的不同,*c*轴变成特征轴, γ 成为特征角,但这是非传统设置(non-conventional setting)。确定特征轴为*b*轴以后,就可以符号表示其对称性:2表示其中存在一个平行于*b*轴的2次轴,*m*表示存在一个垂直于*b*轴的镜面,而2/*m*则表示两种对称元素都存在。在正交晶系中,特征对称元素是三个轴向均有2次对称性,这些对称性可能相同或不同。因此沿着*a*,*b*,*c*三个相互垂直方向的对称性都要分别在空间群记号中标出来,例如*mm*2。对于四方晶系,对称性符号中的第一项表示沿着其特征*c*轴的4重对称性。如果其他方向还有对称性,则记在第二、三个位置上,由于四方晶系具有4重对称性,如果在*a*轴方向和*b*轴共同具有某种对称性元素,就记在第二个位置,第三个位置则是*a*,*b*轴夹角方向(即[110]或[1 $\bar{1}$ 0]方向)的对称性。三方晶系与六方晶系类似,首先是特征*c*轴方向的对称性:如果是三方晶系,特征对称性为3重对称性;如果是六方晶系,则特征对称性为6重对称性。其次是*a*(=*b*)轴的对称性,最后是沿着[210]对角线的对称元素。在立方晶系中,第一个方向是沿着*c*(=*b*=*c*)轴,它们可能是2或4重轴,也可能是垂直于它们的一个面。第二个方向是沿着立方体对角线(即[111],[1 $\bar{1}$ 1],[1 $\bar{1}$ $\bar{1}$]和[11 $\bar{1}$]方向)。如果需要的话第三个方向给出其面对角线([101],[110],[011],[110],[1 $\bar{0}$ 1]和[0 $\bar{1}$ 1]方向)的对称性。有了一套完整的对称性记号,就很容易了解晶体的对称性。例如,如果有一个3重对称元素在第一个位置,该晶体一定属于三方晶系;如果有一个3重对称元素在第二个位置,这晶体一定属于立方晶系。

在《国际表》A 卷中,空间群之后是 Schoenflies 符号、晶系(点群)。常用的 Hermann-Mauguin 记号,即所谓完整的空间群记号写在 Schoenflies 符号的下面。例如, $Pnma$ 空间群的完整记号为 $P \frac{2_1 2_1 2_1}{n m a}$ 。其实,在一些情况中,即使“完整的”空间群记号也没有真正标出所有对称元素。同时,“完整记号”中,往往没有明确指出晶胞中是否具有倒反中心。一般在报道晶体结构的论文中,均用简化的空间群记号。230 种空间群以及相应的点群的名称列于表 3.4。

现以《国际表》A 卷中第 14 号空间群 $P2_1/c$ 为例,对《国际表》A 卷有关的信息作简要的说明。在《国际表》A 卷第 174 页的首行上,给出了空间群、点群、劳埃群、晶系的记号或名称;下面再给出空间群的编号、完整的空间群记号等;对称元素和等效点系图则图示出晶胞中对称元素和等效点的关系(图 3.13),包括螺旋轴 \rightarrow 、 \bullet , 滑移面 $\overline{\downarrow}$ 和 $---$ 等。

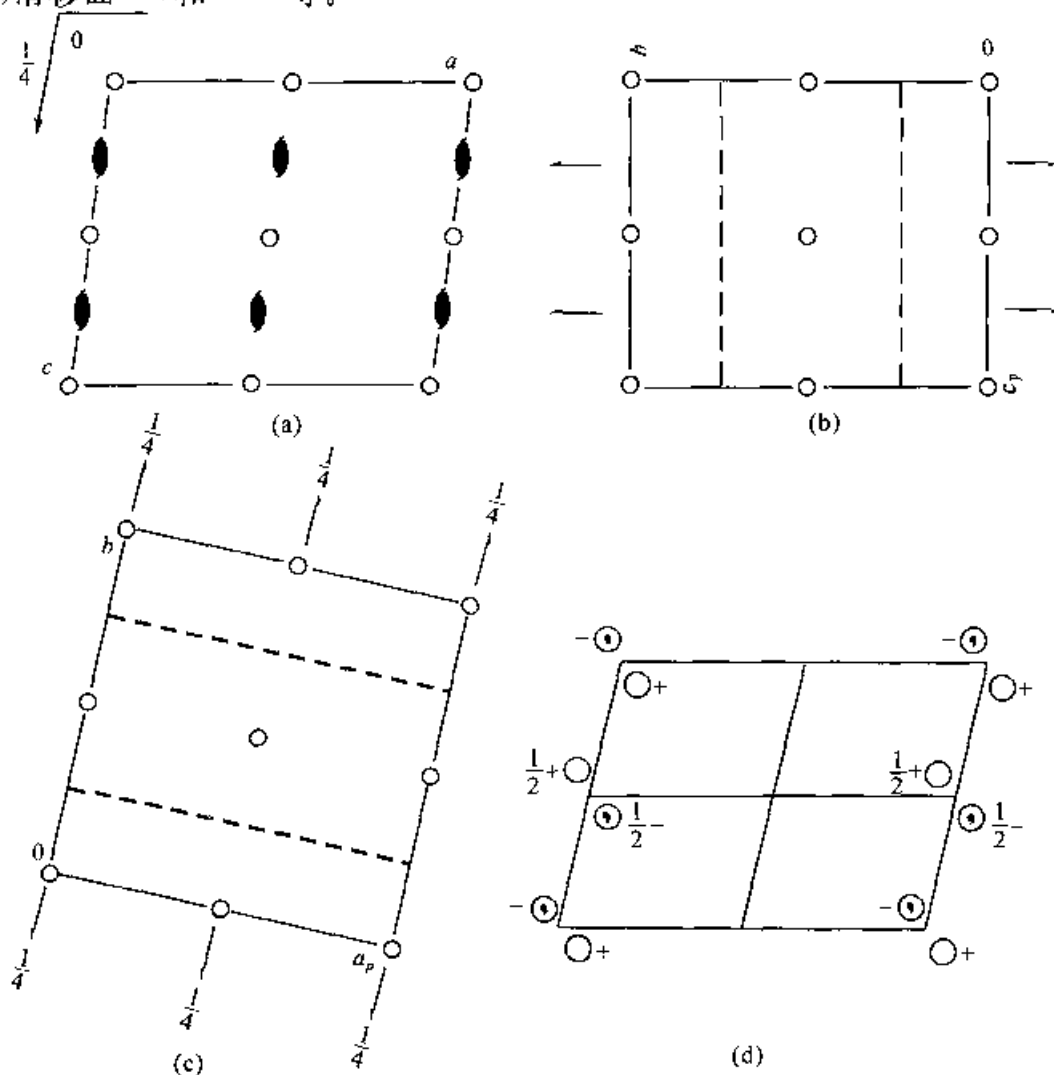


图 3.13 $P2_1/c$ 空间群的对称元素和等效点系投影图

(a) 沿 b 轴投影; (b) 沿 a 轴投影; (c) 沿 c 轴投影; (d) 等效点沿 b 轴投影

所谓等效点系,是指由空间群对称性要求所联系起来的一系列坐标,它们之间完全等效。如果等效点系处于某种对称元素上,其位置的对称性比普通位置(general positions)高,则称为特殊位置。顺便指出,原点一般选择在较高对称性的位置,对称中心通常要优先考虑。

等效点系图中,若以记号○表示右手形状分子,则⊙代表其镜像,○旁边的符号和数字表示该点在垂直于纸面方向的晶轴的位置。例如,图 3.13(d)中,记号“ $1/2+\odot$ ”和“ $\odot 1/2-$ ”分别表示该点的 z 坐标分别为 $1/2+z$ 和 $1/2-z$,而○+表示该点坐标为 $+z$,○-表示该点坐标为 $-z$ 。同时,《国际表》A 卷第 175 页给出了全部的等效点坐标,即普通位置坐标,共 4 个: $(x, y, z), (-x, 1/2+y, -z+1/2), (-x, -y, -z), (x, -y+1/2, z+1/2)$, 还给出特殊位置坐标共 8 个。在 $P2_1/c$ 空间群中,这些特殊位置坐标均为倒反中心,如 $(1/2, 0, 1/2)$ 。此外,第 175 页右边还给出具体的系统消光规律。例如,当衍射指标为 $(h0l)$ 和 $(0k0)$ 时,分别只有当 $l=2n$ 和 $k=2n$ 才能观察到衍射点。《国际表》A 卷中还有其他很多有用的信息^[2],这里不作进一步的介绍。《国际表》各卷均为国际著名学者精心撰写的著作,具有权威性。

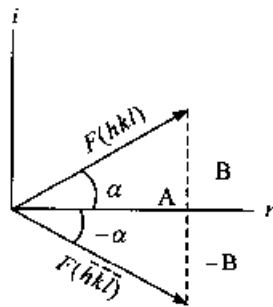
3.4.3 系统消光与空间群的测定

1. 衍射花样的对称性(symmetry of diffraction pattern)

晶体的衍射花样与倒易点阵直接相关,是晶体宏观特性的表现,它仅与晶体的晶系相关,而不直接与空间群相关。同时,在忽略反常散射(anomalous scattering)的条件下,不管晶体本身是否具有对称中心,晶体的衍射花样总是中心对称的。通过用结构因子[参见第二章,方程式(2.15)]比较两个以原点为对称中心、指标为 hkl 和 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 的衍射点,就可以得到证明。即

$$F(hkl) = \sum \{f_i \cos[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] + i \sin[2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)]\} \quad (3.5)$$

$$F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = \sum \{f_i \cos[-2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] + i \sin[-2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)]\} \quad (3.6)$$



因为 $\cos\alpha = \cos(-\alpha)$, $\sin(-\alpha) = -\sin\alpha$, 故这两个衍射的强度相等,只是相角的符号相反,如图 3.14 所示。这种关系被称为 Friedel 定律,这两个以原点为对称中心的衍射点就称为 Friedel 对。该定律表明,在忽略反常散射的条件下,X 射线衍射花样必定是中心对称的。比如,对于只有 2

图 3.14 结构因子 Friedel 对 次轴对称的单斜晶体,其衍射花样必有 $\bar{1}$ 的对称性,该对称对的向量

性与2次轴对称性结合,就产生了 $2/m$ 的对称性。在其他晶系中,也会出现类似的情况。因此,在忽略反常散射的条件下,晶体的衍射花样归属于11种不同的劳埃群。

不过,如果考虑反常散射,则非中心对称条件下这两个衍射实际上有细小但很重要的偏离 Friedel 定律的情况。有关非中心对称条件下,衍射点对 hkl 和 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 的强度偏离 Friedel 定律的情况及其应用,将在第6.4.5节加以讨论。

2. 劳埃群的确 定

测定空间群的第一步是确定劳埃群。用衍射仪测量衍射数据时,必须通过等效点的强度测量来检验晶轴是否具有对称性。为了确保检验的准确性,应该尽可能采用数量较多的等效点,以便确定这些可能等效点在实验误差允许范围内是否真的等效(即等强度)!

测定晶体的劳埃群和晶格类型,仅仅是所需的部分数据,因为每个劳埃群有若干个晶格类型,每个晶系又含有若干个空间群。因此,必须获得更多的对称性信息,才能缩小可能空间群的范围。

3. 系统消光

由于对称元素中平移操作的作用,在晶体的衍射花样中经常有规律性的衍射点消失的现象,叫做系统消光(systematic absence)。存在系统消光时,某些衍射强度在理论上为零。实践中,这些强度往往只是小于背景强度的3倍。

我们可以通过一些例子来说明系统消光产生的原因。第一个例子是,只有平移对称性的体心晶格,即 I 格子的情况。根据 I 格子的对称性,只要在 (x, y, z) 处有一个原子,在 $(1/2+x, 1/2+y, 1/2+z)$ 处必定有一个同样的原子。将第一个原子移到原点 $(0, 0, 0)$,则第二个原子的坐标就变为 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 。将原子坐标代入结构因子的表达式3.4,得

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_i f_i \exp[i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \\ &= \sum_i^{N/2} \{f_i \exp[i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] + f_i \exp[i2\pi(h(1/2+x_i) \\ &\quad + k(1/2+y_i) + l(1/2+z_i))]\} \\ &= \sum_i^{N/2} f_i \exp[i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \{1 + \exp[i2\pi(1/2h + 1/2k + 1/2l)]\} \\ &= \sum_i^{N/2} f_i \exp[i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \{1 + \exp[i\pi(h+k+l)]\} \end{aligned}$$

当 $h+k+l=2n$ 时,有

$$\exp[i\pi(h+k+l)] = \exp[i2n\pi] = 1$$

$$F_{hkl} = \sum_i^{N/2} 2f_i \exp[i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)]$$

也就是说,当 $h+k+l=2n$ 时,衍射点具有一定的强度,可以测到。相反,当 $h+k+l=2n+1$ 时, $\exp[i\pi(h+k+l)] = -1$, 这时, $F_{hkl} = 0$, 即当 $h+k+l=2n+1$ 时,衍射点没有衍射强度。

具有螺旋轴的晶体,一定会有系统消光。例如,如果晶体在 c 方向有一个 2_1 螺旋轴,且位于 $x=y=0$ 处,则该晶体必有 (x, y, z) 和 $(-x, -y, 1/2+z)$ 的等效点。将这对等效点坐标代入结构因子的表达式,参照以上的方法可以得到

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_i^{N/2} \{f_i \exp[i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \\ &\quad + f_i \exp[i2\pi(-hx_i - ky_i + l(1/2 + z_i))]\} \\ &= \sum_i^{N/2} f_i \exp[i2\pi lz_i] \{1 + \exp[i2\pi(1/2l)]\} \end{aligned}$$

当 $l=2n$ 时, $\exp[i2\pi(1/2l)] = \exp[i2n\pi] = 1$, 故 $F_{hkl} = 2 \sum_i^{N/2} f_i \exp[i2\pi lz_i]$ 。

当 $l=2n+1$ 时, $\exp[i2\pi(1/2l)] = -1$, 因此 $F_{hkl} = 0$ 。

总之,可以利用数学的方法,通过结构因子公式来推导各种系统消光的规律。所有带平移操作的对称元素(包括带心点阵、螺旋轴、滑移面)都会产生系统消光现象。有关系统消光规律归列于表 3.6。衍射数据中的系统消光规律是确定晶体空间群的重要依据。很明显,只有收集至少大部分衍射数据,才能了解晶体可能的系统消光现象,才能确定晶体的对称性与空间群。可以人工分析衍射数据中的各种系统消光可能性,依据晶体的劳埃群等对称性信息,确定晶体的空间群。当然,更方便的办法是利用现成计算程序系统地分析衍射数据可能存在的系统消光规律,例如 PLATON^[6]、SHELXTL 中的子程序 XPREP^[7] 等。

不过,计算程序有时也会有判断不了空间群,或者给出错误空间群。例如,由于衍射晶体质量等问题,可能导致个别衍射强度本来应该为 0 的衍射点的实际测量结果明显大于背景强度的 3 倍(应用程序确定空间群时,一般设定 $|F_o| < 3\sigma$ 为不可观察衍射)。这时,分析程序就会忽略了实际存在的消光规律以及相应的对称性,导致空间群的错误确定,进而无法解析晶体结构。因此,用人工方法仔细检查衍射数据的系统消光规律往往是很重要的。如果大部分的衍射强度遵循某种系统消光规律,而仅有个别衍射点的强度明显违反了该系统消光规律的话,这种系统消光规律往往是存在的。

表 3.6 系统消光的条件

衍射指标类型	消光条件		对称元素	备注
hkl	无		P	
	$h+k+l$	$\neq 2n$	I 格子	
	$h+k$	$\neq 2n$	C 格子	
	$k+l$	$\neq 2n$	A 格子	
	$h+l$	$\neq 2n$	B 格子	
	$-h+k+l$	$\neq 3n$	R 格子	三方按六方指标化
	$h-k+l$	$\neq 3n$	R 格子	六方按三方指标化
0kl	k	$\neq 2n$	$b \perp a$	
	l	$\neq 2n$	$c \perp a$	
	$k+l$	$\neq 2n$	$n \perp a$	
	$k+l$	$\neq 4n$	$d \perp a$	仅存在于 F 格子
h0l	h	$\neq 2n$	$a \perp b$	
	l	$\neq 2n$	$c \perp b$	
	$k+l$	$\neq 2n$	$n \perp b$	
	$k+l$	$\neq 4n$	$d \perp b$	仅存在于 F 格子
hk0	h	$\neq 2n$	$a \perp c$	
	k	$\neq 2n$	$b \perp c$	
	$k+l$	$\neq 2n$	$n \perp c$	
	$k+l$	$\neq 4n$	$d \perp c$	
hhl	l	$\neq 2n$	$c \perp [110]$	四方、立方
			$c \perp [120]$	三方
	$2h+l$	$\neq 4n$	$d \perp [110]$	四方、立方 I
hhl	l	$\neq 2n$	$c \perp a$	三方、六方
h00	h	$\neq 2n$	$2_1 // a$	
	h	$\neq 4n$	$4_1, 4_2 // a$	立方
0k0	k	$\neq 2n$	$2_1 // b$	
	h	$\neq 4n$	$4_1, 4_2 // b$	立方
00l	l	$\neq 2n$	$2_1, 4_2, 6_3 // c$	
	l	$\neq 3n$	$3_1, 3_2, 6_2, 6_4 // c$	三方、六方
	l	$\neq 4n$	$4_1, 4_2 // c$	四方、立方
	l	$\neq 6n$	$6_1, 6_5 // c$	六方

虽然根据劳埃群和系统消光规律就可以确定很多空间群,即表 3.4 中备注栏标有“*”号的空间群,但是对于某些情况来说,这两者并非充分的条件。例如,有时候,还必须区分两种不同的 2 次对称性——2 次旋转轴和镜面。这两种 2 次对称性无法用劳埃对称性和系统消光规律来区分。因此,当一个简单单斜晶体没有任何平移对称性时,其空间群可能为 $P2$, Pm 和 $P2/m$ 。类似地,当一个简单正交晶体没有任何系统消光现象时,其可能空间群包括 $P222$, $Pmm2$ 和 $Pmmm$ 。同

时,根据 2 次旋转轴所处方向的不同, $Pmm2$ 空间群还有三种不同的设置方式 (settings),即 $Pmm2$, $Pm2m$ 和 $P2mm$ 。对于这些例子,只有知道是否存在 2 次旋转轴及其取向,才能确定晶体的空间群。这意味着,要对每个可能的空间群进行解析结构的尝试,在正确解出结构之后,才能最终确定该晶体的空间群。

另外,还必须区分晶体是否具有对称中心,因为具有相同劳埃群和系统消光规律的空间群中,有一些还有两个可能的空间群,一个是中心对称的,另一个是非中心对称的!这时,区分两者的方法通常有衍射强度统计法以及倍频效应(即二阶非线性效应)法等物理方法。衍射强度统计(statistics of intensities)法的基础是,假定晶胞中原子等重,且随机分布于晶胞之中,则衍射强度统计经常可以反映出晶体是否中心对称。不过必须指出,如果晶胞中含有重原子的话,则原子明显不等重,衍射强度统计法不一定准确。根据概率统计分析理论可以推导出,中心对称和非中心对称的晶体,其 $|E(hkl)|$ 值(即结构振幅 $|F_o(hkl)|$ 的归一化值)具有不同的分布曲线。在晶胞中原子接近等重的情况下,具有如下的关系:

$$\text{中心对称结构:} \quad \langle E^2 - 1 \rangle \approx 0.97 \quad (3.7)$$

$$\text{非中心对称结构:} \quad \langle E^2 - 1 \rangle \approx 0.74 \quad (3.8)$$

目前用于自动推测空间群的程序一般均可以根据衍射强度数据,计算出晶体的 $\langle E^2 - 1 \rangle$ 数值,用于帮助确定空间群。

参 考 文 献

- [1] Zhang X M, Tong M L, Gong M L, et al. Chem. Eur. J., 2002, 8: 3187
- [2] Hahn T. International Tables of Crystallography, Vol. A. 4th ed. D. Riedel: Dordrecht, 1995
- [3] Shmueli U. International Tables of Crystallography, Vol. B. 4th ed. D. Riedel: Dordrecht, 1993
- [4] Wilson A J C. International Tables of Crystallography, Vol. C. 4th ed. D. Riedel: Dordrecht, 1992
- [5] 周公度,郭可信. 晶体和准晶的衍射. 北京:北京大学出版社,1999
- [6] Spek A L. PLATON 99, Program for the Geometric Interplanation of Structural Data. Lab. Voor Kristal-en Structuurchemie, U. Utrecht, Padualaan 8, 3584 CH Utrecht, Netherland
- [7] Sheldrick G M. SHELXTL, Structure Determination Systems for the Bruker Diffractometers. Bruker Analytical X-ray Systems, Madision, WI, USA

第四章 晶体培养与衍射实验

这一章主要介绍获得 X 射线单晶衍射数据的过程和主要方法。要获得比较理想的衍射数据,首先必须获得质量好的单晶。

4.1 单晶的培养

在合成化学实验中,往往采用结晶和重结晶的方法来提纯化合物。这时,我们可以用快速沉淀的方法。但是,由于沉淀速度太快,所形成的晶体一般都很小,呈粉末状,不能满足单晶衍射实验的要求。衍射实验所需要单晶的培养(crystal growth),需要采用合适的方法,以获得质量好、尺寸合适的晶体。晶体的生长和质量主要依赖于晶核形成和生长的速率。如果晶核形成速率大于生长速率,就会形成大量的微晶,并容易出现晶体团聚。相反,太快的生长速率会引起晶体出现缺陷。为避免这两种问题常常需要摸索和“运气”,因为在开始研究一个新化合物时,我们往往不知道这种新化合物的结晶规律,通常不容易预测并避免微晶或团聚问题的发生。当然,也不是完全没有基本规律可以依循。这里介绍几个常用的有效方法和一些实用的建议。

4.1.1 溶液中晶体的生长

从溶液中将化合物结晶出来,是单晶体生长的最常用形式。最为普通的程序是通过冷却或蒸发化合物饱和溶液,让化合物结晶出来。这时,最好采取各种必要的措施,使其缓慢冷却或蒸发,以求获得比较完美的晶体。实践证明,缓慢结晶过程往往是成功之路。为了减少晶核生长位置的数目,最好使用干净、光滑的玻璃杯等容器。旧容器会有各种刮痕,表面不平整,容易产生过多的成核中心,甚至容易引起孪晶。相反,如果容器的内壁过于平滑,则会抑制结晶。因此,如果某种化合物结晶过慢,可以通过轻微刮花容器内壁来提高结晶的速度。同时,结晶装备应放在非震动环境中。由于较高温条件下结晶可以减少化合物与不必要溶剂共结晶的几率,因此在高温下结晶通常效果更好。必须注意,尽量不要让溶剂完全挥发,因为溶剂完全挥发后,容易导致晶体相互团聚或者沾染杂质,不利于获得纯相(pure phase)、质量优良的晶体。

如果化合物的结晶比较困难,可以尝试不同的溶剂,但应尽量避免使用氯仿和四氯化碳之类含有重原子并且通常会在晶体中形成无序结构的溶剂,因为无序结

构会增加结构精化的难度并降低结构的精确性。同理,在选择阴离子时,也应尽量避免采用高氯酸根、四乙基胺之类的离子,因为它们也十分容易在晶体中形成无序结构。

除了上述最简单和最常用的溶液结晶法之外,还有几种比较常用、有效的方法。

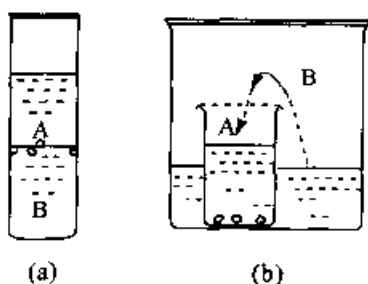


图 4.1 溶液界面扩散法(a)和
蒸气扩散法(b)示意图

4.1.2 界面扩散法

如果化合物由两种反应物反应生成,而两种反应物可以分别溶于不同(尤其是不太互溶的)溶剂中,可以用溶液界面扩散法(liquid diffusion)。将 A 溶液小心地加到 B 溶液上,化学反应将在这两种溶液的接触界面开始,晶体就可能在溶液界面附近产生,如图 4.1(a)所示。通常溶液慢慢扩散进另一种溶液时,会在界面附近产生好的晶体。如果结晶速率太快,可以利用凝胶体等办法,进一步降低扩散速率,以求结晶完美。

4.1.3 蒸气扩散法

蒸气扩散法(vapor diffusion)的操作也很简单。选择两种对目标化合物溶解度不同的溶剂 A 和 B,且 A 和 B 有一定的互溶性。把要结晶的化合物溶解在盛于小容器、溶解度大的溶剂 A 中,将溶解度小的溶剂 B(也称为反溶剂,anti-solvent)放在较大的容器中。盖上大容器的盖子,溶剂 B 的蒸气就会扩散到小容器,如图 4.1(b)所示。当然,溶剂 A 的蒸气也会扩散到大容器中。控制溶剂 A、B 蒸气相互扩散的速度,就可以将小容器中的溶剂变为 A 和 B 的混合溶剂,从而降低化合物的溶解度,迫使它不断结晶出来。

4.1.4 凝胶扩散法

凝胶扩散法(gel diffusion)也是比较常用的结晶方法,特别适用于反应物 L 和 M 快速反应,并生成难溶产物的情况。我们可以用普通试管或 U 形管作为凝胶扩散法制备结晶的容器。试管法是将可溶性反应物 M(或者 L)与凝胶混合,待胶化后,将 L(或者 M)的溶液小心倒在凝胶上面[图 4.2(a)]。随着扩散的进行,M 和 L 在界面和凝胶中结晶。当然,这种试管凝胶法可以根据需要,进行多种改进。例

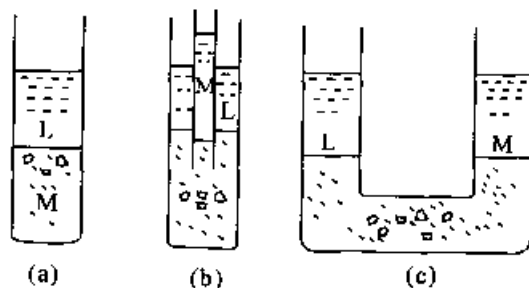


图 4.2 凝胶扩散法示意图

安全。不同反应釜的质量不同,耐压、耐高温程度也有所不同,反应釜发生爆炸的事件时有发生。

另外,还可以采用质地好的硬质玻璃(如 pyrex 玻璃)管,将反应物和溶剂装入一端封闭的玻璃管中之后,用火将玻璃管口烧结密封,然后将玻璃管放在油浴中加热。这种方法的好处是可以观察反应和结晶过程,缺点是反应温度不能太高。温度高于 100°C 时,必须特别小心,最高温度不能超过 120°C 。另应将玻璃管放在有防护的地方,谨防爆炸。

4.1.6 升华法

升华法(sublimation)能长出好晶体。理论上,任何在分解温度以下的温度区间具有较大蒸气压的固体物质均可以采用这种非溶剂结晶方式来培养单晶。由于符合升华条件要求的物质不是很多以及其他原因,该方法比较少用。图 4.43(b)是一种简单易得的升华结晶装置。有关用升华方法结晶的更详细介绍,可以参考文献[3]。

4.2 晶体的挑选与安置

4.2.1 晶体的挑选

晶体大小是一个重要的因素,而理想的尺寸取决于:晶体的衍射能力和吸收效应程度、所选用射线的强度以及衍射仪探测器的灵敏度。晶体的衍射能力和吸收效应程度决定于晶体所含的元素种类和数量。而 X 射线的强度和探测器的灵敏度均取决于衍射仪的配置。在这些大的原则基础上,我们还必须考虑一些细节问题。

衍射仪的光源上所带准直器(collimator)的内径决定了 X 射线强度一致的区域大小。准直器的内径有 0.5、0.8 和 1.0mm 等尺寸,因此一般情况下应该避免大于所用准直器的内径尺寸的晶体。一般使用 0.5mm 内径的准直器,这时,晶体的最大尺寸不能超过 0.5mm。有时也采用更大内径的准直器,此时可以使用稍大一点的晶体。当采用内径 $\geq 0.8\text{mm}$ 的准直器时,对于衍射能力较弱、特别是非常细的针状晶体,长度达到 0.8mm 也是可以接受的。但这时候必须认真做好吸收校正,因为不同方向的衍射被晶体吸收的情况明显不同,导致原始强度数据有明显的系统误差。对于有很强吸收效应的晶体,应该选择尺寸较小、形状尽量接近球形或立方体的晶体。否则,就可能因为吸收效应过于严重、无法做合适的校正而引起衍射数据的严重系统误差,从而不能获得精度良好的晶体结构数据。对于特定物质,衍射能力与晶体体积呈线性关系,而吸收效应与晶体厚度则呈指数关系。因此,最佳尺寸可以估算出来。理想的平均厚度是 $2/\mu$,其中 μ 是与波长有关的吸收系数

(absorption coefficient)。一个粗略的原则是,晶体中的原子越重(如含比较重的金属),晶体就应该越小;晶体中的原子越轻(如纯有机化合物),晶体就应该越大。

不同类型仪器对晶体大小的要求也有所不同,如果使用高度敏感的 CCD 或 IP 探测器,或者使用旋转靶光源,晶体可以比较小。原则上,整颗晶体都必须“沐浴”在 X 光束里,因为晶体大于 X 光束将造成吸收等方面的明显误差。根据经验,如果使用固定靶的传统四圆衍射仪,晶体合适尺寸范围是:纯有机物为 0.3~1.0mm,金属配合物和金属有机化合物为 0.1~0.6mm,而纯无机化合物为 0.1~0.3mm。使用大于 0.5mm 的晶体时,衍射仪应该使用内径为 0.8mm 的准直器。如果使用旋转靶的传统四圆衍射仪或使用固定靶的面探衍射仪,晶体合适尺寸范围是:纯有机物为 0.1~0.5mm,金属配合物和金属有机化合物为 0.1~0.4mm,而纯无机化合物为 0.05~0.2mm。

除了少数颜色很深的晶体,大多数晶体是透明的。晶体质量最好用放大倍数为 20~80 的偏振立体显微镜进行判断。因为晶体不同取向对偏振光有不同的消光作用,利用偏振光显微镜比较容易判断晶体是否为孪晶。不过,由于价格等原因,实际上放大倍数为 20~40 的普通显微镜更为常用。只要细心,再加上一点经验,用普通显微镜也可以大致判断晶体的质量。品质好的晶体,应该透明、没有裂痕、表面干净、有光泽。最终晶体质量是否合乎要求,还得用衍射实验来检验。另外,晶体在安置之前,最好观察晶体是否稳定,简单的方法是挑出一个晶体,在空气中暴露若干小时,再观察它是否风化或分解。

如果晶体由两个或多个微晶组成,就不能用其收集衍射数据。在一些情况下,可以用解剖刀(或刮胡子刀片等)小心切除附在较大晶体上的小晶体,往往也可以解决问题。有时候,还需要将晶体切出合适的形状和大小。注意:晶体的切割操作最好在涂有一小滴惰性油(如硅油)或一点点凡士林的载玻片上进行,以防止晶体飞走。同时,刀片必须足够锋利,否则晶体容易被切碎成粉末。晶体的尺寸如果太大,还可以将其放在载玻片上用一滴溶剂小心将晶体溶小。具有化学和机械稳定性,且无毒的晶体可以通过手指轻轻揉搓,以除去粘附物。

4.2.2 晶体安置

晶体安置(crystal mounting)通常也叫粘晶体。晶体通常用黏合剂,如二组分黏合剂(环氧树脂)或“强力胶水”,粘在一根纤细的玻璃纤维上。这种方法简单、便宜,是最常用的方法。为了在小直径的情况下有足够的机械强度,玻璃纤维最好是实心的,直径应该比晶体尺寸略小,一般在 0.1~0.3mm 范围内。对于具体的晶体,应选择直径比该晶体小的玻璃纤维。实心玻璃纤维还有一个优点,就是用刀切断时,断面比较平整,有利于将晶体粘在顶端上,避免因玻璃纤维对 X 射线的吸收而引起不必要的的数据误差。同时,普通玻璃纤维对 X 射线在低角度范围会有一些

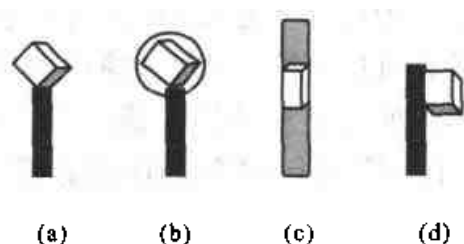


图 4.4 晶体安置方法

- (a) 将晶体粘在玻璃丝上的正确做法；
 (b) 在晶体上包上一层胶，保护晶体；
 (c) 将晶体卡在毛玻璃细管中；
 (d) 将晶体粘在玻璃丝上的不正确做法

的散射，如果玻璃纤维太大，会对某些低角度的数据强度准确度产生不利的影响。因此，在有足够机械强度的前提下，玻璃丝粗细应该比晶体小。将晶体粘在玻璃丝上的正确做法如图 4.4 所示。同时，必须正确使用黏合剂，确保粘得足够紧，黏合剂充分固化，才能开始衍射实验。对于不太稳定晶体，最简单的做法是，在晶体外面裹上一层黏合剂，将晶体与空气隔开。如果是在低温下进行衍射实验的话，只要用凡士林包裹晶体就可以了，因为在一 100°C 时，包裹的凡士林可以固化。但在常温下，不能采用这种办法，以免晶体在收集数据过程中滑动、偏离圆心。

除了玻璃纤维以外，也可以将晶体安置在普通玻璃或硼玻璃毛细管(直径 $0.1\sim 0.7\text{mm}$ ，厚度 0.01mm)里面[图 4.4(c)]。通常应选择内径合适的毛细管，让晶体卡在里面，或者加入一些胶水或油脂使晶体在收集数据时保持稳定，然后用黏合剂将毛细管的两端封起来。对于一些容易风化或者含有易逸出溶剂分子的化合物(特别是某些多孔骨架的化合物)，最好在封口之前，加入培养晶体的母液。经验表明，加入母液(mother liquor)的方法对稳定晶体是十分有效的。接着将粘好晶体的毛细管或者玻璃纤维插入中空金属或塑料杆上，用橡皮泥固定后，就可以将其安置在载晶台(goniometer head)上。不同衍射仪所用的载晶台结构和尺寸均十分相似(图 4.5)。载晶台还有一个高度调旋钮，可以调节晶体的高度。当晶体的高度调好以后，可以调节载晶台另外两个正交互动的滑动装置，使晶体精确地处于四圆的中心。由于高度调节范围只有几毫米，所用玻璃纤维或毛细管的长度必须合适，使晶体刚好在正确位置附近。



图 4.5 载晶台以及专用螺丝刀

安置对空气敏感(air-sensitive)的晶体比较困难，主要有三种方法可供选择：
 ① 空气敏感晶体的选择和安置在毛细管内可以在真空手套箱操作箱中使用显微镜进行，可以用一滴强力胶水来封住毛细管。
 ② 第二种方法是使用一种特殊的

Schlenk 管和合适的玻璃毛细管。晶体在一根具有弯曲末端的长杆的帮助下插入毛细管,然后在氩气氛中封管。③ 最简单、也是最方便的处理空气敏感晶体的办法是,在氩气流保护下将晶体移到一滴干燥的惰性油上,经过必要的挑选和切割,用少量油脂或环氧树脂黏合剂将其接在一根长度合适的玻璃纤维上,并快速将晶体安放到氮气冷却下的衍射仪载晶台上。在温度低于 -80°C 时,晶体通常在收集衍射数据过程中不会有分解的危险。显而易见,带有低温装置的衍射仪在测量不稳定晶体方面,具有十分明显的优越性。

4.3 四圆衍射仪与数据收集

早期测量衍射强度用各种照相机,例如回摆(oscillation)照相机、Weissenburg 照相机、旋进(procession)照相机等等。这些方法比较烦琐,数据精确度也比较低,但却有准确确定劳埃群和晶胞的优点。这些古老的方法目前已经很少使用,可以通过有关文献^[4~6]了解,这里不作描述。

20 世纪 70 年代出现了配备点探测器的自动化衍射仪,能快速准确地测量衍射强度。目前实际使用的衍射仪基本上传统四圆衍射仪(four-circle diffractometer)和面探衍射仪(area detector diffractometer)两大类。这两类衍射仪的结构基本一致,主要包括光源系统、测角器系统(goniometer)、探测器系统和计算机四大部分,如图 4.6 所示。光源系统主要包括高压发生器和 X 光管,前者负责提供高压电流,如果使用封闭式 X 光管,一般电压为 $40\sim 50\text{kV}$,电流 $20\sim 40\text{mA}$ 。由于 X 光管在工作过程中需要冷却,因此 X 光管需要外接水循环冷却系统,以降低阳极靶的温度。测角器系统与载晶台和探测器直接相连,用于控制晶体和探测器的空间取向。如果使用点探测器系统,则测角器系统为传统四圆设置;如果使用面探

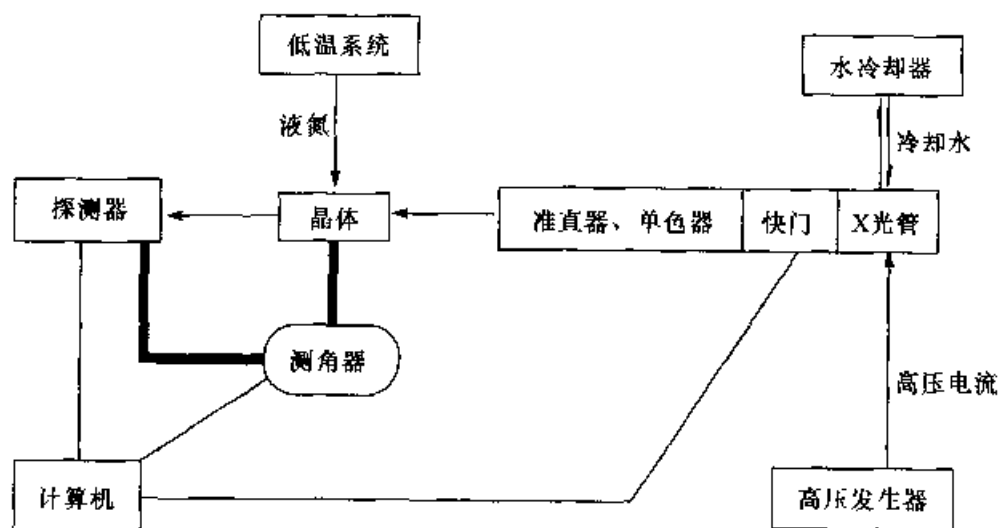


图 4.6 衍射仪的基本结构示意图

器系统,则测角器系统可以为三圆设置,其中 χ 圆被固定(参见下文)。控制仪器的计算机(也称为主计算机,host computer)可以为普通 PC 机,也可以为工作站。计算机的功能包括控制测角器系统和探测器的机械运动,以及快门的开关,收集和记录测角器系统的各种角度数据、探测器的强度数据等,当然还包括数据处理等工作。一般衍射仪均可以装上低温系统,用于冷却晶体的温度。如果使用液氮作为冷却剂,晶体的温度可以降低到约 100K;如果使用液氦,温度还可以更低。快门的作用是控制 X 射线的射出,而单色器的作用是只让特征 X 射线通过,如让 MoK_α 通过。准直器则控制照射到晶体上 X 射线光斑的大小。

4.3.1 四圆衍射仪与测角器

传统四圆衍射仪有由计算机控制的四个机械“圆”。在马达的驱动下,其中三个圆发生转动,使晶体与入射 X 射线形成各种合适的取向,以满足布拉格条件。这时,衍射发生在水平面上,第四个圆驱动探测器到合适的位置上,以测量衍射强度。

根据所采用测角器的几何构造和原理,四圆衍射仪分为欧拉(Eulerian)几何和卡帕(Kappa)几何两种。典型的欧拉几何四圆衍射仪有 Siemens P4 (后合并到 Bruker 公司中)和 Rigaku AFC5R,典型的卡帕几何衍射仪为 Enraf-Nonius CAD4。

欧拉几何衍射仪[图 4.7(a)]中,测角器安装在 ω 圆上。 ω 圆上处于水平面上,有一个垂直旋转轴。不论 ω 取何值,这个 ω 圆总是与 χ 圆互相垂直,后者的转轴在水平方向上。载晶台则直接安放位于 χ 圆里面的第三个圆,即 ϕ 圆上。第四个圆(即 θ 圆)与 ω 圆共圆心, θ 圆上带有 X 射线探测器。

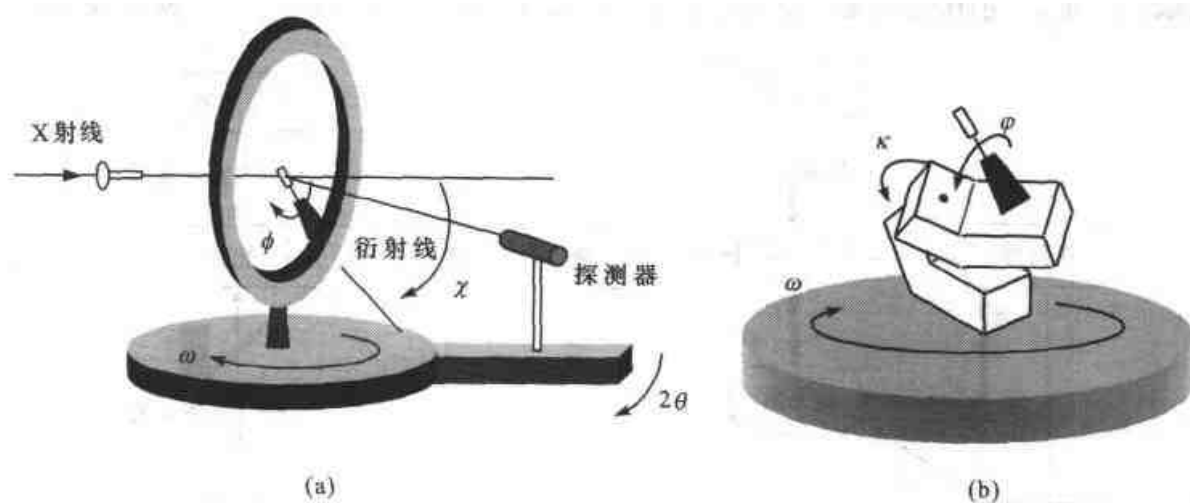


图 4.7 欧拉几何衍射仪(a)及卡帕几何衍射仪(b)的测角器系统

阵,导致衍射数据收集的完全错误,浪费了时间。因此,在采用随机搜索这一方法确定晶体的取向矩阵(并继而获得晶体的晶胞参数和劳埃群等主要数据)时,必须尽量获得较多的衍射点,以避免定错了取向矩阵、晶胞参数和劳埃群等数据。同时,为了获得精确的晶胞参数,应尽量获得高 θ 角和足够强的衍射点。晶胞对称性越低,要精化的晶胞参数就越多,用以拟合的独立衍射点的数目就越重要。总之,参与确定晶体取向矩阵的独立衍射点数目在任何情况下都不能少于20个。这些衍射点的衍射角度经过最小二乘法优化,就获得取向矩阵、晶胞参数和劳埃群等数据。然后通过对还原晶胞(reduced cell)的分析得到了“正确”的布拉维格子。但是,单单考虑几何数据不能完全确定晶系,因为如果没有拍摄晶轴的衍射照片,有时会因为碰巧没有搜索到某些类型的衍射点,导致计算程序根据已经搜索到的、并不代表全面情况的衍射点计算出错误的晶胞。如果我们没有搜索到某些弱衍射点的话,得到的晶胞可能对称性高于实际情况,或晶胞尺寸小于实际情况。另外,有时没有办法把全部搜索到衍射点指标化。这可能是由于检索程序没有找到正确的晶胞,或者有些弱衍射点实际背景太强引起的,因而这些弱点的位置定得不准。这时,可以通过删除这些很弱的衍射点,再进行指标化,求出晶胞参数和取向矩阵。不过,有时候一些弱衍射点是孪晶所引起的,即两个取向不同的倒易晶格叠加在一起(参见6.4.6节)。这时,一个叫DIRAX的程序^[7]能帮助挑出由孪晶所引起的“多余”衍射点,从而得到合适的晶胞数据。当然,最好的办法是再换一个不是孪晶的、质量好的晶体。

在第3.1.3节已经指出,晶体的晶系是由晶体的特征对称性决定的。因此,得到晶胞参数以后,如果晶体的对称性高于三斜晶系,就必须对晶体的特征对称性进行检验。对于传统四圆衍射仪来说,一般可以通过“等效点”的衍射强度来判断。所谓等效点(equivalent reflections),就是由于晶体学对称性引起的,特定衍射指标的衍射点在理论上,或者实验误差范围内强度相等。表4.1给出了不同劳埃群(三斜晶系除外)中,衍射点 $I(hkl)$ 相应的等效点。为了节省篇幅,该表中没有列出属于Friedel对的等效点。如果晶体属于中心对称空间群或者在忽略反常散射的条件下,衍射点的强度将遵守Friedel定律,即

$$|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \quad (4.1)$$

这时,对于三斜晶体,衍射点的强度具有式(4.1)的关系。对于其他晶系,衍射点 $I(hkl)$ 的等效点的数量也相应增加至少一倍,也就是说,独立衍射点减少至少50%。因此,在忽略反常散射的条件下,对于单斜晶系,除了表4.1给出的等效点之外, $I(hkl)$ 的等效点还有 $I(\bar{h}\bar{k}l)$ 和 $I(h\bar{k}l)$ 。应该注意,由于尚未做吸收校正,等效点衍射强度的差别可能大一些。一般来说,检查等效点的衍射强度不仅应该同时检查若干个点,而且在差别不超过15%时,可以认为衍射强度是等效的。当晶体的形状明显偏离球形,如薄片或针状时,等效点之间强度的差别可能会更大。

表 4.1 不同 Laue 对称性晶体 $I(hkl)$ 的等效点

晶系	劳埃对称性	$I(hkl)$ 的等效点	晶系	劳埃对称性	$I(hkl)$ 的等效点
单斜	$2/m$	$I(\bar{h}kl)$	六方	$6/mmm$	$I(\bar{k}h\bar{l}), I(\bar{h}\bar{i}\bar{l}), I(\bar{i}\bar{k}\bar{l})$
正交	mmm	$I(\bar{h}kl), I(hk\bar{l}), I(\bar{h}\bar{k}l)$			$I(kh\bar{l}), I(hi\bar{l}), I(ik\bar{l})$
四方	$4/m$	$I(\bar{h}\bar{k}l), I(kh\bar{l}), I(khl)$	立方	$m\bar{3}$	$I(klh), I(k\bar{l}h), I(\bar{k}lh), I(\bar{k}\bar{l}h),$
	$4/mmm$	$I(hk\bar{l}), I(hk\bar{l}), I(k\bar{h}\bar{l}), I(kh\bar{l})$			$I(lhk), I(\bar{l}h\bar{k}), I(\bar{l}h\bar{k}), I(l\bar{h}k)$
三方	$\bar{3}$	$I(kil), I(ihl)$	$m\bar{3}m$	$I(\bar{l}kh), I(lk\bar{h}), I(\bar{l}\bar{k}\bar{h})$	
	$\bar{3}m1$	$I(k\bar{h}l), I(h\bar{i}\bar{l}), I(\bar{k}\bar{l}\bar{l})$		$I(\bar{l}kh), I(\bar{k}\bar{h}\bar{l}), I(\bar{k}hl)$	
	$\bar{3}1m$	$I(kh\bar{l}), I(hi\bar{l}), I(ik\bar{l})$		$I(khl), I(k\bar{h}l), I(h\bar{i}\bar{k})$	
六方	$6/m$	$I(\bar{h}kl), I(k\bar{i}l), I(\bar{i}\bar{h}l)$			$I(\bar{h}lk), I(h\bar{i}k), I(h\bar{i}k)$

注: (1) 在三方和六方晶系中 $i = -h - k$; (2) 除了表中列出的等效点之外, mmm 群还具有 $2/m$ 群的等效点, $4/mmm$ 群具有 $4/m$ 群的等效点, $\bar{3}m1$ 及 $\bar{3}1m$ 群均具有 $\bar{3}$ 群的等效点, $6/mmm$ 群具有 $6/m$ 群的等效点, $m\bar{3}$ 群具有 mmm 群的等效点, 而 $m\bar{3}m$ 群具有 $m\bar{3}$ 群的等效点。

4.3.4 衍射峰形和扫描方法

在四圆衍射仪上测量强度的常用方法分为以下几步: 在计算机的控制下, 根据取向矩阵, 把四个圆移动到特定的位置上; 然后通常是将 ω 圆转到某一衍射的中心的计算位置附近, 例如距离 0.5° 的位置上; X 射线窗口打开, ω 圆慢慢移动通过衍射点的中心位置, 并向到达相反的方向 0.5° 的位置上; 最后关闭 X 射线窗口。这样, 共扫描了 1.0° 范围, 完成了一个衍射点的测量, 并得到该衍射的峰形 (profile)。这种扫描方式 (scan mode) 称为 ω 扫描, 它适合于使用石墨单色器的衍射仪。质量好的小晶体, 衍射宽度大约是 $0.5^\circ \sim 0.8^\circ$, 但结晶不好或有机械损伤的晶体, 衍射宽度可达 $1.2^\circ \sim 2^\circ$ 。有这样宽衍射峰形的晶体通常是裂缝的, 不值得测量。

除了上面提到的纯 ω 扫描方法, 还有 $\omega/2\theta$ 扫描方法。此时, ω 圆首先处于比衍射点中心的计算位置低 $1/2\Delta\omega$ 地方, 计数器则位于比该衍射点中心计算位置低 $\Delta\omega$ 的位置。 ω 圆同时移动通过 $\Delta\omega$ 和 $2\Delta\omega$ 角度扫描衍射点的强度。这种扫描有利于精确测量高衍射角度的数据。

不管用何种扫描方式, 扫描的宽度必须涵盖整个衍射峰, 因为净衍射强度 (net intensities) 是整个峰强度扣除左右背景的结果。扫描速度要合适, 对于衍射能力强的晶体, 比如晶体体积大或者所含原子比较重, 扫描速度可以快一些。反之, 对衍射能力弱的晶体则扫描速度就应该慢一些。这样才能获得质量优良的衍射数据。用固定速度扫描时, 扫描速度可以根据晶体的衍射能力, 在每分钟 $4^\circ \sim 8^\circ$ 范围内选择合适的速度。也可以采用变速扫描的方式, 让仪器根据每个衍射点的强度, 在限定的速度范围内, 自动选择合适的扫描速度。

4.3.5 数据收集的范围

除了确定晶体的衍射点阵和扫描方式,还须确定应该收集多大衍射空间中的衍射点,即数据收集范围(data collection range)。限定衍射角 θ 最大值(θ_{\max})是一种必要的限制,确定了 θ_{\max} 就等于确定了衍射球中数据收集的半径范围,也就确定了衍射数据的分辨率。对于 Mo 辐射, θ_{\max} 值一般要求达到 25° ,任何情况下不少于 22° 。这时,分辨率分别为 84 和 98pm (即 0.84 和 0.95Å)。铜辐射对应的 θ_{\max} 分别是 66° 和 54° 。晶体的散射能力越强, θ_{\max} 的限值就应越高。特别是,当晶体含有重原子或晶体为简单的无机化合物时, θ_{\max} 有时要大到 40° 。高 θ 角数据的收集,有利于提高轻原子参数的精确度,减少断尾效应引起的误差(series termination errors)(参见 5.2 节),即降低残余电子密度峰的数值。

另一方面,我们还必须确定衍射球中数据的收集范围。由于对称性的原因,在衍射球中,至少一部分衍射点是等效的。根据 Friedel 定律,对于三斜晶体,收集略大于半球范围内的数据就可以了。

如第 4.3.3 节所述,单斜晶体中, hkl 和 $\bar{h}k\bar{l}$ 衍射强度相等,因此只要测量略大于四分之一球范围内的数据就可以了。这时,数据不仅完整,而且还有少量的等效点,可以检查是否具有单斜晶系的对称性,例如利用衍射指标为 $(00l)$ 和 $(00\bar{l})$ 的衍射来检查衍射点强度的等效性。同理,对于正交晶系,只须测量八分之一球范围内的数据,由于该晶系具有 mmm 对称性,其独立衍射区只有八分之一球。在三方晶系的 $\bar{3}$ 劳埃群中,所需要的最小数据(即独立衍射区)为半球的三分之二。对称性更高时,所需测量的范围更小。不同劳埃对称性晶体的独立衍射数据范围列于表 4.2。不过,如果时间允许的话,最好多测一些数据。如果测量一些等效点的强度数据,不仅有利于确认晶体的对称性,而且在结构精修中,等效数据对将被合并、平均化,有利于提高晶体结构数据的精度。最后,对于非中心对称晶体,特别是手性有机化合物,测量多一些独立衍射区以外的等效点强度数据,可以帮助确定晶体的绝对结构(参见 6.4.5 节)。

表 4.2 不同 Laue 对称性晶体的数据收集范围

晶系	劳埃对称性	h	k	l	附加限制	晶系	劳埃对称性	h	k	l	附加限制
三斜	$\bar{1}$	+	\pm	\pm		六方	$6/mmm$	+	+	+	$k \geq h$
单斜	$2/m$	+	+	\pm		二方	$\bar{3}$	+	+	\pm	
正交	mmm	+	+	+			$\bar{3}m$	+	+	\pm	$k \geq h$
四方	$4/m$	+	+	+		三方 R	$\bar{3}m$	+	+	\pm	$-h+k+l=3n$
	$4/mmm$	+	+	+	$k \geq h$	立方	$m\bar{3}$	+	+	+	$k \geq h$
六方	$6/m$	+	+	+			$m\bar{3}m$	+	+	+	$l \geq k \geq h$

另一类常用 X 射线面探测器是成像板探测器 (image plate detector, 简称 IP 探测器)。IP 探测器也是一种面探测器, 它的成像板表面镀有一层掺杂了 Eu^{2+} 离子的 BaClF 磷光材料。这种材料能把与 X 射线量子相关的信息储存为短期发光的光中心。然后进入“读数阶段”(通常为几分钟), 成像板在激光束的扫描下, 这些光中心重新被激发为可见光量子, 通过光电子倍增器件转化并被记录为数字化的强度数据。IP 探测器得到的衍射图像与 CCD 探测器的衍射图像相似 (参见图 4.8)。图像板在可见光下充分曝光后可反复使用。IP 探测器的主要优点是探测器的面积大, 价钱比 CCD 探测器便宜, 具有高的空间分辨能力和灵敏度, 但读数速度比 CCD 探测器慢。

用 CCD 探测器测量时, 衍射数据几乎可以被实时处理。但是, IP 探测器成像板的尺寸 (例如面积可达 $466\text{mm} \times 256\text{mm}$) 明显大于 CCD 探测器, 每次曝光所获得的数据比较多。因此, 虽然每次所需读数时间要长一些, 但实际收集数据的速度只是稍慢于 CCD 探测器。很明显, 晶体结构越大, 使用面探测器的优点就越明显。与传统的四圆衍射仪相比, 这些设备在衍射强度和空间定位上的准确度都较低。但是由于使用面探测器测量的实际操作中, 人们往往会获得大量的对称性等衍射点的强度数据, 通过求取这些等效点的强度平均值, 可以提高衍射强度的测量精度。因此, 不论是 IP 还是 CCD 面探测器得到的衍射数据质量通常好于四圆衍射仪得到的数据。

4.4.2 面探测器的数据收集

在面探测器衍射仪上安放晶体的方法与四圆衍射仪的情况十分类似, 也必须把晶体调节到测角器中心上。同样, 用面探测器测量晶体结构, 首先要获得若干张衍射图像, 经过计算机寻峰并指标化其中的衍射点, 进而决定晶胞参数和取向矩阵。用面探测器测量晶胞参数与取向矩阵时, 采用的衍射点数在收数据时可达 100 多个, 明显多于用四圆衍射仪测量的数目 (一般约 25 个), 还可以在完成数据收集之后用全部衍射点来精修晶胞参数。因此, 面探法获得的晶胞参数等数据的标准偏差通常比较小, 且定错晶胞的机会也较小。面探测器系统的最大优点是, 只要原始的测量数据还保存着, 即便取向矩阵出了差错, 程序也可以重新计算一次, 以获得正确的取向矩阵和晶胞参数, 进而重新对衍射数据进行指标化, 获得一套正确的数据。相反, 如果使用四圆衍射仪, 则必须从头开始, 重新找出正确的取向矩阵、晶胞等数据, 然后重新收集一整套数据。

用面探测器收集晶体衍射数据的原理与点探测器基本相同, 但是, 由于测角器与探测器几何构型的不同, 所采用的策略有所不同^[8]。面探测器收集衍射数据必须考虑的可变参数包括晶体与探测器间的距离、每次曝光过程中晶体的旋转角度、扫描角度 (scan angle)、晶体与准直器的大小、曝光时间、收集数据的范围以及扫描

方式的影响等。现代仪器的控制软件自动化程度都比较高,一般按照软件的缺省设置可以满足大多数晶体衍射数据的收集。但是,当碰到晶体具有特大的晶胞(其中一个晶轴长度超过 4nm,即 40Å)、晶体不稳定、衍射强度很弱(小晶体)、衍射数据质量处于临界状态及希望通过重新收集数据以提高晶体结构的精修结果等较为特殊的情况时,就必须设计出收集衍射数据的最优化条件。下面以 CCD 面探测器为例,介绍一些可能影响衍射数据质量的参数。一般使用光源为 MoK_α,电压 40kV,电流 40mA,室温,晶体与探测器的距离为 50mm。

晶体与探测器间的距离 d 在面探衍射仪中晶体与探测器之间的距离可以在一定的范围内移动,原因是面探测器原先主要是用于收集蛋白质等生物大分子的衍射数据,由于晶胞巨大,假如 d 太小,衍射点将会重叠,探测器背景噪声也会增加。但是 d 值也不能太大,否则,记录到的衍射点强度将会降低。因此,在蛋白质晶体衍射数据收集的过程中, d 值经常需要调整,以满足足够的分辨率和记录最强的衍射强度。对于小分子晶体, d 值在 45~55mm 之间可以满足大部分要求。在观察晶体的旋转照片时,假如发现衍射点太密集,可以增大 d 值。必须注意的是,衍射点的衍射角度是根据 d 值与该点在面探测器上的位置 (x, y) 计算的,因此,每次调整 d 值后,都必须进行相关的校正。

扫描角度 通常来讲,扫描角度越小,数据质量越好,超过 1° 以上的扫描数据一般解不出结构,因此,通过增大扫描角度加快衍射数据收集速度的做法并不可取。但是太小的扫描角度会大大增加数据收集的时间和储存数据所需的计算机空间。一般建议采用的扫描角度是 0.2°~0.3°(控制软件的缺省值为 0.3°)。假如采用低于 0.2° 的扫描角度,必须注意曝光时间不要超过 20s。

准直器与晶体的大小 面探衍射仪一般情况下选用 0.5mm 的准直器。因此,太大的晶体可以采用切割的方法进行改造,尤其是对于吸收较强的晶体(如金属有机物,这些晶体的衍射能力也比较强),更应该尽可能选用体积小(0.2~0.3mm),但外观尺寸均衡的晶体以减少吸收效应。

曝光时间 并非曝光时间(exposure time)越长、获得的衍射数据质量越好(不考虑相应增加的机时)。原因是:探测器的背景噪声与曝光时间成正比,曝光时间增加,衍射点强度的标准不确定度也会增加;对于衍射能力很强的晶体,过长的曝光时间可能会引起衍射点强度超过探测器的动态范围,从而引起系统误差;对于对 X 射线吸收较强的晶体,过长的曝光时间会影响吸收校正的效果;过长的曝光时间还会引起晶体的放射性衰变。我们的经验是,对于晶体大小在 0.3mm 以上、含有金属的化合物,曝光时间控制在 5~10s;对于小晶体、具有大晶胞的晶体和衍射能力较弱的有机化合物晶体,曝光时间为 20~30s,更长的曝光时间并没有明显提高衍射数据的质量,此时,应该尝试生长大的晶体,或者在低温使用较强的光源

(转靶、同步辐射源)收集数据。

收集数据的范围 面探测器可以轻而易举地收集大量的富余衍射点,即收集等效衍射点或同个衍射点被反复收集多次。软件可以自动设置收集 $1/4, 1/2$ 和全球衍射点,具有正交以上对称性的晶格只需要收集 $1/4$ 球衍射数据就足够了。但是,多余的衍射点往往能够提高衍射数据的质量,尤其是可以得到较好的吸收校正结果,因此,假如晶体稳定,一般建议收集半球以上的衍射数据。在一般设置下,面探测器可以记录到 $\theta_{\max} \approx 30^\circ$ 的衍射数据(MoK_α 光源),只须在还原数据时输入分辨率(或衍射角)的最低值,即可以得到相应的衍射数据。由于记录衍射图片的原始数据需要占据大量的空间(每幅衍射数据大小为 1Mb),在还原数据后,一般将删除原始的衍射照片。因此,建议在还原数据时,尽量还原所有的数据($\theta \geq 30^\circ$),解结构时,再根据具体衍射数据的质量确定最高的衍射角数值,具体参见 4.3.5 节。

适用于小分子晶体的面探测器综合了照相法的完整性和传统点计数器法的准确性等优点。通过这种方法能够用一套测量结果获得整个倒易空间的衍射数据。因此,整个倒易空间的任何部分都能测到,不必重新测量就能检测到孪晶、超结构和晶体的热散射等等,从而为直接解决由于难以确定晶胞而引起的“困难”结构,如孪晶和超结构等,提供了相当大的方便。这些工作先前只能用十分烦琐的照像法才能较好地解决。

4.5 数据的还原与校正

数据收集完成后,X 射线衍射强度、每次衍射强度和相应背景测量时间等原始数据必须经过处理和校正以产生相应的 $|F_o|$ 值,该值可以和结构解析后得到的计算值 $|F_c|$ (见第二章)相比较。以下介绍在四圆衍射仪上收集数据后,典型的数据还原和校正(data reduction and corrections)过程。

合理扣除背景强度后的衍射强度称为净强度(net intensities)。对于不同的衍射仪和不同的扫描方式,其计算方法略有不同。例如,对于四圆衍射仪,背景区域(见公式 4.2, B_L 为左背景, B_R 为右背景)通常为衍射峰区域(P)测量时间的一半。如果假定一衍射点在时间 t 测定,则归一化的净强度(I)为

$$I = [P - 2(B_L + B_R)]/t \quad (4.2)$$

从上述方程式可以看到,如果衍射点非常弱,其背景强度比峰值还大,计算出来的 I 值将为负值。

4.5.1 Lp 校正

Lp 校正包括偏极化因子(polarized factor)校正和洛伦兹因子(Lorentz fac-

tor)校正两方面。

当电磁波被一平面反射时,与该平面平行的电分量被反射后,强度不变,而与平面垂直分量强度减少为 $\cos^2 2\theta$ 的倍数。因此,偏极化因子 p 为

$$p = (1 + \cos^2 2\theta) \quad (4.3)$$

当使用石墨单色器时,X光到达晶体之前,单色器对它也有同样的效应,因此必须引进辅助因子 K 来进行校正:

$$p = (1 + \cos^2 2\theta)/(1 + K) \quad (4.4)$$

事实上,这个单色器的校正值得往往很小。对于钨靶辐射来说,单色器产生的误差很少超过 1%,因此常常可以被忽略。

我们还需要进一步对扫描方法不同所引起误差进行校正,因为不同衍射点在衍射位置上停留的时间不同,产生了一个与角度有关的效应。它可以用洛伦兹因子 L 加以校正, L 具有如下的值:

$$L = 1/\sin 2\theta \quad (4.5)$$

通常,将上述两种效应一起考虑,称为 Lp 校正:

$$Lp = (1 + \cos^2 2\theta)/\sin 2\theta \quad (4.6)$$

因此,实验观察到的结构因子 $|F_o|$ 可以粗略地表示为

$$|F_o| = \sqrt{I/Lp} \quad (4.7)$$

不管用何种衍射仪,均要进行 Lp 校正。

4.5.2 标准不确定度

我们还需要对每一个实测衍射强度的不确定度进行估测。由于计数器所进行的衍射强度测量是基于对 X 射线光量子的计数,因此,存在统计误差。统计误差也叫标准不确定度(standard uncertainty),可以简单地由计数数目的平方根给出:

$$\sigma(Z) = \sqrt{Z} \quad (4.8)$$

因此,计数数目越大,绝对标准不确定度也越大,不过,相对误差却变小。需要注意的是,从衍射强度测量中扣除的背景强度也要加到标准误差 $\sigma(I)$ 中:

$$\sigma(I) = \frac{\sqrt{I_{\text{gross}} + 2(B_L + B_R) + (k \cdot I)^2}}{t} \quad (4.9)$$

其中 k 为与仪器本身误差有关的参数,即上式考虑了仪器的因素。因此,较高的背景将会显著地提高衍射强度的标准不确定度。参考方程式(4.7),可以推得经 Lp 校正 F_o^2 值相应的不确定度值为

$$\sigma(F_o^2) = \frac{\sigma(I)}{\sqrt{Lp}} \quad (4.10)$$

由于 $|F_o|$ 值的相对误差只有强度 I 或 F_o^2 值相对误差的一半,标准不确定度值

射线透过率。有很多方法解决吸收效应这个问题,下面简要介绍三种常用方法。

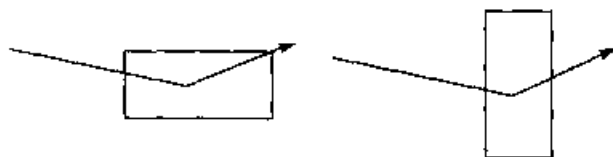


图 4.10 X 射线通过长条状晶体的不同路径示意图

4.6.1 数字吸收校正

数字吸收校正(numeric absorption correction)是吸收效应校正效果最好的一种方法,也称为晶面指标化吸收校正(face-indexed absorption correction)。该法必须计算出每个衍射通过晶体的人射和散射路径的长度,然后根据晶体的线性吸收系数,计算出该衍射被晶体吸收的情况。因而,进行数字吸收校正必须测定晶体各个晶面的指标。如果晶体的晶面不清晰,晶面的指标化就难以进行。晶面指标化的典型例子如图 4.11 所示。晶面指标化以后,利用衍射仪的程序计算出各晶面与晶体中一人为指定点的距离,从而实现数字吸收校正。用四圆衍射仪对晶面进行指标化是很烦琐的事,一般不用这一方法。但是,带有电子摄像机的面探衍射仪可以比较方便地观察晶面,并通过计算机程序自动进行晶面指标化,从而比较方便地完成数字吸收校正方法中关键的晶面指标化问题。

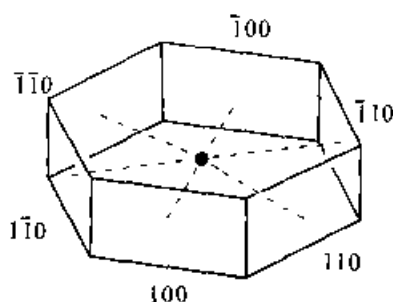


图 4.11 用于数字吸收校正的晶面指标化典型例子

4.6.2 基于 ψ -扫描的经验吸收校正

基于 ψ -扫描的经验吸收校正(empirical absorption based on ψ -scans)是经常采用的吸收校正方法,它合适于很多种类型的晶体。在数据收集结束时,挑选出一些不同 θ 值的强衍射点(至少 5~10 个),其 θ 角在 $3^\circ \sim 18^\circ$ 区间均匀分布,且 χ 值在 $90^\circ \pm 30^\circ$ (或者 $270^\circ \pm 30^\circ$)范围内,即所谓高 χ 角的衍射点。在不同 ψ 值的方位对每个点重复进行 ψ -扫描测量,通常间隔(increment)可以设为 10° 或 15° ,测量同一个衍射点在不同方位的强度数据。根据这一系列强度数据,我们可以利用程序计算出晶体在不同方位的透过率(或吸收效应的程度)。于是透过率可以对方位角(azimuthal angles)作图,如图 4.12。由该图可以明显看出,晶体的不同取向,导致不同的吸收效应。根据每个衍射点在测量时的实际方位,比照曲线图中该方位的吸收效应,对整套衍射数据中每个衍射点逐一进行校正,可以得到经过经验吸收校正的一套衍射强度数据,然后就可以转入结构解析工作。进行 ψ -扫描测量的过程中,有时个别 ψ -扫描点的强度会意外地降低到很小的数值。这种情况很可能是在

这些方位中,衍射 X 光束被仪器部件部分(尤其是阻光器,即 beam stop)遮挡、吸收。这时,有关衍射点的背景也就不寻常的低。如果碰到这种情况,必须把相关的数据删除。否则,进行基于 ψ -扫描吸收校正的结果将会很差,甚至比不做吸收校正还差。

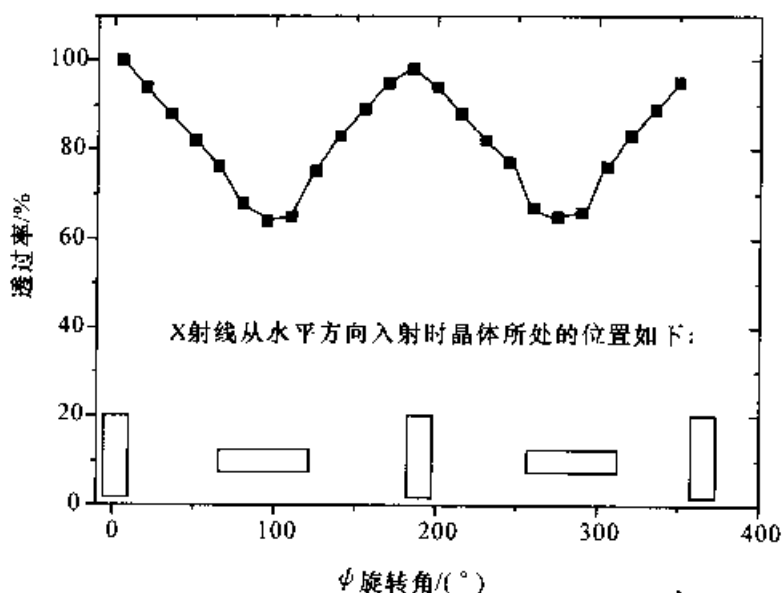


图 4.12 从不同方位角扫描一个棱柱状晶体测量到的衍射强度变化图

对于一般的情况, ψ -扫描方法均可以使用,而且对于含有中等质量的原子(如三、四周期)的化合物,它的效果是比较明显的。但是,这种方法也有局限性。它要求用于 ψ -扫描的强衍射必须具有高 χ 值(即接近 90° 或 270°)。由于晶体安放到测角头上时,无法估计其取向,因此,获得强衍射点的 χ 值不一定符合要求。另外,若晶体对称性较高,如正交或更高的劳埃群,有相当大范围的数据往往没有测量,合适于做 ψ -扫描的强衍射点就更不容易找到。补救的办法是,采用一部分较低 χ 值的强衍射点,或者增加收集衍射数据的范围,测量一些对称性等效衍射点,以增加获得合适于做 ψ -扫描的强衍射点的机会。

用面探测器系统测量时,也可以用相似的方法做吸收校正,只要数据测量的范围能覆盖一个足够大的倒易空间。对于劳埃对称性比较高的晶体来说,当一个相当可观的相等衍射数目在不同的晶体位置测量时,就相当于得到类似于 ψ -扫描的数据结构,因此特别适合进行与 ψ -扫描相似的吸收校正。这时,吸收校正基于成千个衍射点各自在不同的位置上进行了大约 4~8 次测量,其效果必定比上述四圆衍射仪 ψ -扫描校正的结果好得多^[10]。

进行基于 ψ -扫描的经验吸收校正,必须输入一个无量纲参数 μt_{mean} , 其中 μ 为晶体的线性吸收系数, t_{mean} 为晶体平均尺寸的估计值。 $t_{\text{mean}} = 1/6(a+b+c)$, 其中 a, b 和 c 为晶体三个方向的尺寸,单位一般为 mm。知道分子式才能确定 μ , 而 t_{mean}

根据显微镜下的直接观察来估计。如果开始时分子式的估计有错,则在确定分子式后,要重新进行吸收校正。

4.6.3 DIFABS 方法

所谓 DIFABS 方法^[11]是一种很有效,但也有争议的吸收校正方法。它试图从实测 F_o 值和解结构时计算得到的计算值 F_c 之间的差别获得有关吸收效应的信息。当一个结构被解出,完成各向同性精修并确认结构正确,没有漏掉原子时,才能进行这种吸收校正。应当指出,当结构模型出现错误时,也会引起 F_o 和 F_c 值之间的区别。因此,模型没有完全确认正确的情况下,用这种校正方法是十分危险的,因为它会把结构模型的错误和没有获得的结构信息等当作吸收效应引起的误差一起抹掉。结果,这种校正方法就可能引起结构解析和精修结构的错误。因此,使用 DIFABS 校正方法不仅必须十分小心,而且最好只在无法进行数字或经验吸收校正的情况下使用。

衍射实验所收集的原始数据,经过还原、 Lp 与吸收校正之后,我们就可以获得包括衍射指标(hkl)、衍射强度($|F_o|^2$ 或 $|F_o|$)以及背景强度等数据,结合指标化过程中获得的晶胞参数,可以进一步确定晶体的空间群,并进入结构解析阶段。

4.7 衍射数据质量的检查与评估

晶体数据的收集过程可以用图 4.13 概括。获得一套衍射数据之后,一定要对它进行仔细的检查,并做出合理的评估。这一过程需要充分考虑以下的情况:

① 计算分子式(或经验式)中非氢原子的数量,检查每个非氢原子是否占有约 $17 \times 10^6 \text{ pm}^3$ (即 17 \AA^3) 的体积。

② 检查数据是否到达 $|h|_{\max}/a \approx |k|_{\max}/b \approx |l|_{\max}/c$, 数据收集区是否到达要求(参见表 4.1)。

③ 检查衍射数据的分辨率是否到达要求。对于 MoK_α 射线, $2\theta_{\max}$ 至少要到达 45° , 最好大于 50° ; 对于 CuK_α 射线, $2\theta_{\max}$ 至少要到达 110° , 最好大于 130° 。

④ 独立可观察点是否超过独立衍射点的 50%? 如果强度 $I \geq 2\sigma(I)$ 的点少于 50%, 则晶体的衍射能力太弱, 结果将导致独立衍射点与精化参数比太小。

⑤ 等效衍射点是否强度接近, 即 R_{int} 是否足够小? $R_{\text{int}} > 10\%$ 表明吸收校正没有做好, 或者晶系定错, 或者晶体质量不好。

⑥ 吸收校正的参数是否合适? 依据晶体的尺寸 t , 计算 μt_{\max} 和 μt_{\min} 数值。如果 $\mu t_{\max} < 2$, 则问题不大; 如果 $\mu t_{\max} > 5$, 或者 $(\mu t_{\max} - \mu t_{\min}) > 2$, 吸收校正是非常必要的, 否则将引起原子参数的误差和异常。

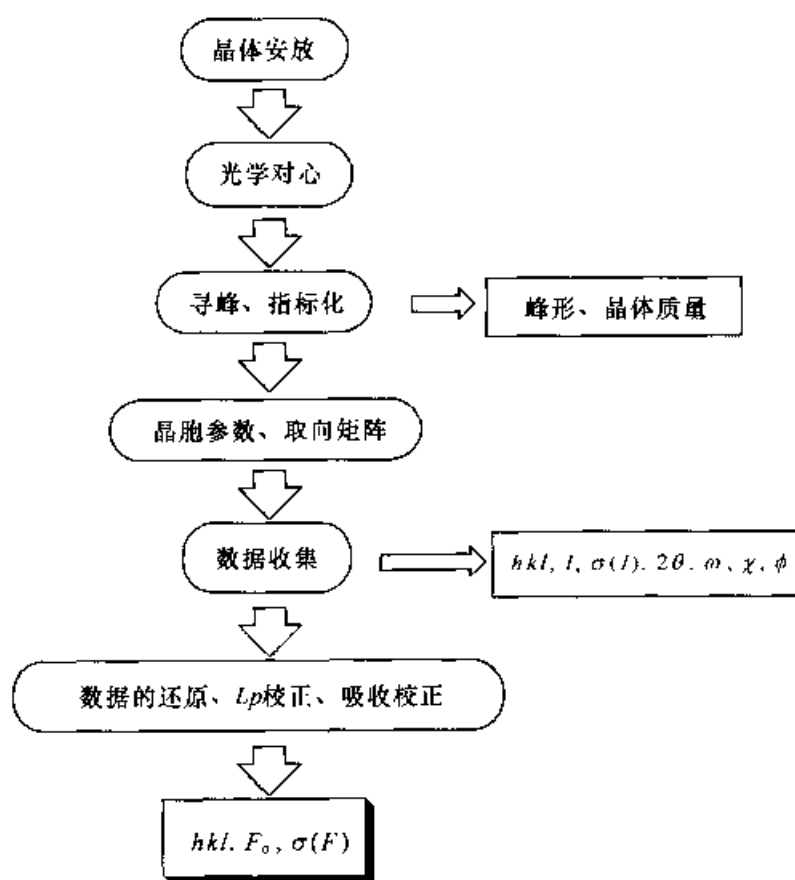


图 4.13 晶体数据的收集过程

4.8 其他衍射方法

波长与 X 射线相似的许多其他放射线也能用于研究晶体结构。以下简单介绍其他的衍射方法。

4.8.1 同步辐射 X 射线

同步加速器中粒子加速的副产物产生的 X 射线,可以替代 X 射线管产生的 X 射线进行晶体衍射实验。同步加速器放射线衍射(synchrotron diffraction)有若干好处,这种 X 射线具有很高的强度和很低的分散度,波长可调,具有更高的极化度。对于晶体结构测定,主要应用于大分子(主要是蛋白质)、很小的晶体和其他利用高极化光束进行特殊测量等方面。具体方法见有关文献^[12]。

4.8.2 中子衍射

物质散射 X 射线和散射中子的现象有一基本的物理不同点。中子衍射(neu-

tron diffraction)是由原子核引起而不像 X 射线衍射是由电子引起的。这就导致了中子的衍射因子并不像 X 射线衍射一样与原子序数 Z 成比例,也不随衍射角度的增大而明显减弱。中子衍射强度与同位素相关,并且不随衍射角度变化。举例来说,氢对中子的散射因子具有中等的大小,因此,中子散射的一个重要应用是测定氢原子的精确位置(相反,氢对 X 射线的散射因子很小!)。另一重要应用是原子序数相近的原子之间的辨别,像 Co 和 Ni,或 Mn 和 Fe 之间的区分。

中子不带电荷,但却有磁力矩,衍射结果不仅与原子在空间的有序排列有关,而且也与空间磁力矩排列有关。这种独特优点可以用于磁结构的研究。有关理论和细节问题,可参阅文献[13]。中子散射需要的样品尺寸通常比较大,对于单晶样品,其尺寸要大 $1\sim 100\text{mm}^3$;对于粉末样品,则要达几克,曝光时间也要比较长,每个晶体约需 $1\sim 2$ 周。

4.8.3 电子衍射

由于原子核与核外电子均能散射电子束,所以电子束与物质可以发生强烈的相互作用,还可强烈地吸收电子。因此,电子衍射(electron diffraction)在气相物质的测量中很有用。事实上,只要是带有几个原子的小分子,就可能测定结构。固体的电子衍射通常用高分辨率的透射电子显微镜来记录衍射图像。

参 考 文 献

- [1] 徐如人,庞文琴. 无机合成与制备化学. 北京:高等教育出版社,2001,128~165
- [2] Zhang X M, Tong M L, Chen X M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41: 1029
- [3] Hulliger J. *Angew. Chem.*, 1994, 106: 151
- [4] 周公度. 晶体结构测定. 北京:科学出版社,1981
- [5] 周公度,郭可信. 晶体和准晶的衍射. 北京:北京大学出版社,1999
- [6] Glusker J P, Lewis M, Rossi M. *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*. New York: VCH Publisher Inc., 1995. 406
- [7] van Duisenburg A J M. DIRAX, A Program for Indexing Twinned Crystals. Lab. Voor Kristal-en Structuurchemie, U. Utrecht, Padualaan 8, 3584 CH Utrecht, Netherland
- [8] Rühl S, Bolte M Z. *Kristallogr.*, 2000, 215: 499
- [9] Wilson A J C. *International Tables of Crystallography*, Vol. C. 4th ed. D. Riedel, Dordrecht, 1992
- [10] Massa W. *Crystal Structure Determination*. Berlin: Springer, 2000
- [11] Walker N, Stuart S. *Acta Crystallogr.*, 1983. A39, 158
- [12] Mosset A, Galy J. *Topics in Current Chemistry*, 1988, 145: 1
- [13] Bacon G E. *Neutron Scattering in Chemistry*. London: Butterworths, 1977

体衍射数据测量后, 已知的数据包括晶胞参数、衍射指标和结构振幅 $|F_o|$, 以及可能的空间群、原子的种类和数目等, 但未知的数据是衍射点的相角和各种原子的坐标。

根据结构因子的表达式 2.15, 任一衍射点 (hkl) 的振幅 $|F_o|$ 与结构因子的关系为

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_i f_i [\cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) + i \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \\ &= |F_{hkl}| \exp(i\alpha_{hkl}) \end{aligned} \quad (5.1)$$

式中, α_{hkl} 就是衍射点 hkl 的相角, 它也可以记为 $2\pi(hx + ky + zl)$ 。另一方面, 根据晶体学和数学原理, 晶胞中电子密度与结构因子有如下的关系:

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot \exp[-i2\pi(hx + ky + lz)] \quad (5.2)$$

该式表明对每个衍射点的结构因子进行加和, 即傅里叶合成 (Fourier synthesis 或叫傅里叶转换 Fourier transforms, 简称 FT), 就可以得到晶胞中任意坐标的电子密度。方程式 (5.2) 中, h, k 和 l 的数值分别从 $-\infty$ 到 $+\infty$, 包括 0, 也即加和应遍及整个倒易空间。显然, 晶胞中不同电子密度的峰对应于不同原子, 获得电子密度分布图, 实际上就得到晶体结构的详细信息。因此, 从方程式 (5.1) 和 (5.2) 可以看到, 只要得到衍射点的相角 α_{hkl} , 就解决了单晶结构解析的关键问题。这就是所谓相角问题。

$$|F_{hkl}| \cdot \exp(i\alpha_{hkl}) \xleftrightarrow{\text{傅里叶转换}} \text{电子密度函数} \Leftrightarrow \text{原子坐标等}$$

晶体结构解析过程, 通常采用帕特森 (Patterson) 方法和直接法来解决相角问题 (即获得大致准确的相角数据)。相角数据的准确性取决于上述方法获得结构模型的准确性。

5.1.3 结构模型

单晶结构分析中, 所有结构解析方法都取决于结构模型的获得和随后的精修。所谓结构模型 (structure model), 包含晶胞独立单元中部分或全部原子的坐标 (x, y, z) 以及原子类型。如果模型大致接近于实际结构, 也就包含了足够准确的结构信息。这时, 可以用方程式 (5.1) 来计算理论结构因子 F_o 。

当然, 由于结构模型包含的原子数目与原子坐标等参数与真实结构有差别, 由此得到的有关数值有一定的误差。不过, 这些信息包含了所需要的相角信息, 尽管相角信息与真实数值还有偏差。当晶体属于中心对称空间群时, 相角问题本质上只是正负号的问题。当模型大致接近于实际的结构时, 计算得到的相角符号大部分是正确的。另一方面, 如果结构模型正确地描述在非中心对称单元中 30%~50% 衍射物质的信息, 就可以得到一套有用的初始相

角(或叫粗相角)。

获得一套基本正确相角后,可以用这些近似(或精确)的相角与实验得到 $|F_o|$ 数值相结合,利用傅里叶合成,计算出的一套新的晶体空间电子密度分布(ρ_{xyz})图。从这一新的电子密度分布图就可能获得更多的原子坐标信息,得到一个更加接近真实情况的结构模型。重复上述方法,往往可以得到完整的、真实的结构。

5.2 傅里叶合成

5.2.1 傅里叶合成

让我们先了解傅里叶变换的数学定义。设 $G(b)$ 和 $f(x)$ 是两个任意函数,如果方程式(5.3a)成立,且积分遍及整个空间,则 $G(b)$ 是 $f(x)$ 的傅里叶变换,也可以表示为加和的形式,即方程式(5.3b),其中加和也要遍及整个空间。

$$G(b) = \int_v f(x) e^{2\pi i(bx)} dv \quad (5.3a)$$

$$G(b) = \sum_v f(x) e^{2\pi i(bx)} \quad (5.3b)$$

而 $f(x)$ 是 $G(b)$ 的反傅里叶变换(inverse Fourier transforms),即

$$f(x) = F^{-1}[G(b)] = \int_v G(b) e^{-2\pi i(bx)} dv^* \quad (5.4)$$

对于X射线衍射现象,可以利用傅里叶变换这一数学方法将分立的结构因子 $F_o(hkl)$ 转换成为周期性的电子密度图像。因为衍射图像是晶体中每个原子所产生衍射波的叠加。如果获得每个衍射波的结构振幅和相角信息,那么通过傅里叶合成(也即加和)的方法,就可以得到电子密度函数 ρ_{xyz} ,即电子密度图像。描述晶体衍射与电子密度关系的傅里叶加和方程式(5.2)也可以改写为

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot \{ \cos[2\pi(hx + ky + lz)] + i \sin[2\pi(hx + ky + lz)] \} \quad (5.5)$$

也就是说,晶胞中任一点 (x, y, z) 的电子密度,可由相应的电子密度函数 ρ_{xyz} 计算出来。寻找并计算出各个电子密度的最大值点,就可以得到晶胞中的原子坐标(coordinates)。这种方法相当于把空间的电子密度数据画成等高线图(contour map)。高线越密的地方,电子密度越高。图5.2给出化合物 $[\text{Cu}_2(\text{ophen})_2]^{[1]}$ 经过结构精修后得到的电子密度等高线以及相应的分子结构图。从该图可以明显看出,铜原子的电子密度明显大于其他原子,而氧原子的电子密度也稍微大于碳原子。

$$\Delta\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} (|F_o| - |F_c|) \cdot \exp[i\alpha_{hkl,c}] \cdot \exp[-i2\pi(hx + ky + lz)] \quad (5.6)$$

这时,由于断尾效应对两者的影响是一样的,差值以后,这种效应就会相互抵消。更加重要的是,从真实电子密度中减去结构模型电子密度之后,所剩电子密度峰($\Delta\rho_{xyz}$)很可能代表结构中还未找到的原子信息。因此,差值傅里叶合成是从部分已知结构逐步推导出完整结构的一种有效方法。获得所有非氢原子的结构以后,差值傅里叶合成特别适用于寻找氢原子。图 5.3 展示了化合物

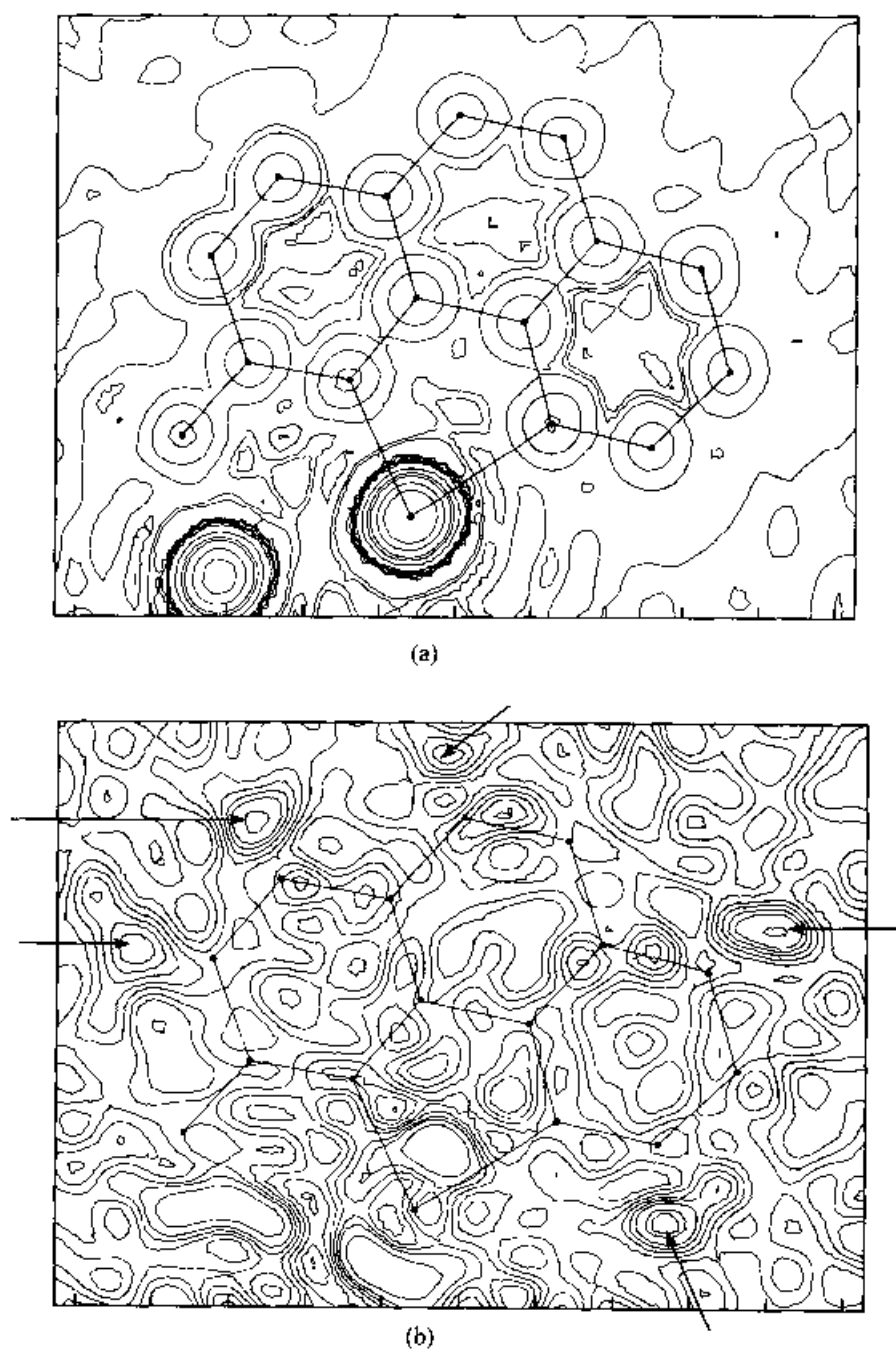


图 5.3 化合物 $[\text{Cu}_2(\text{ophen})_2]$ 的 F_o 傅里叶合成图(a)和 ΔF 差值傅里叶合成图(b)

$[\text{Cu}_2(\text{ophen})_2]^{[1]}$ 的结构片段中非氢原子结构模型的 F_0 傅里叶合成[图 5.3(a)]和 ΔF 差值傅里叶合成[图 5.3(b)]图。从这两个图的比较可以明显看出,在 F_0 傅里叶合成图中难以找到的氢原子坐标,在 ΔF 差值傅里叶合成图中则比较容易找到。图 5.3(b)中,箭头所指位置具有一定的电子密度,且几何位置(与相关碳原子的距离与角度)合适,可以指认为氢原子。因此,从图 5.3(b)至少可以找到 5 个氢原子的坐标。这几个氢原子找到以后,其他氢原子坐标可以从进一步精修后计算得到的差值傅里叶图中找到。总之,在获得部分已知结构之后,采用 ΔF 差值傅里叶合成容易获得未知非氢原子以及氢原子的坐标信息。因此,差值傅里叶合成是一种完善结构模型的很好方法。

从上面的分析可以看出,只要获得部分正确结构模型,即获得大致正确的相角信息,经过多轮的傅里叶合成,可以得到完整的结构模型。问题是,X 射线衍射实验只能给出结构振幅的数值,不能直接给出相角的数值,哪怕是大致准确的相角值都无法直接从实验中获得。所以要测定晶体结构,必须首先解决相角这一关键问题。

那么,如何获得粗略或部分的相角信息,或者部分或基本完整的结构模型呢?解决的方法很多,这里仅简要介绍常见的两种方法,即帕特森法和直接法的理论基础和应用,对公式不作详细的推导。

5.3 帕特森方法

5.3.1 帕特森方法基本原理

帕特森法(Patterson methods)是由帕特森(A. L. Patterson)于 1934 年提出的^[2]。帕特森法基于帕特森函数的定义,即帕特森函数是结构因子振幅平方 $|F_{hkl}|^2$ 的反傅里叶变换[方程式(5.7)]。不过,在帕特森函数 P_{uvw} 中,加和系数使用实验直接得到的 F_0^2 值。为了与 F_0 傅里叶合成区分,帕特森空间坐标用符号 (u, v, w) 表示。尽管采用与晶体相同的晶轴和晶胞,其坐标并不与原子坐标 (x, y, z) 直接对应。

$$P_{uvw} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl}^2 \cdot \{ \cos[2\pi(hu + kv + lw)] + i \sin[2\pi(hu + kv + lw)] \} \quad (5.7)$$

上式也可以改写为积分的形式:

$$P_{uvw} = \int_{v^*} |F_{hkl}|^2 e^{-2\pi i(hu + kv + lw)} dv^*$$

由于结构因子 F_{hkl} 是电子云密度函数 ρ_{xyz} 的傅里叶变换(参见 5.2.1 节),即电子云密度函数 ρ_{xyz} 是结构因子 F_{hkl} 的反傅里叶变换,而帕特森函数是结构因子振

幅平方 $|F_{hkl}|^2$ 的反傅里叶变换,因此,电子密度函数 ρ_{xyz} 与帕特森函数是相关的,可以通过傅里叶变换的定义和有关数学原理推导出两者具有以下的关系:

$$P_{uvw} = \int_V \rho_{xyz} \rho_{xu, yv, zw} dv \quad (5.8)$$

可以看出, P_{uvw} 是一个实函数,其数值可以直接从衍射强度数据计算得到。假如将电子云密度近似为集中于原子核的一个点,即电子云密度是不连续的,则有

$$P_{uvw} \propto \sum \rho_{xyz} \rho_{xu, yv, zw} \quad (5.9)$$

只有当 ρ_{xyz} 和 $\rho_{xu, yv, zw}$ 均不为零,也就是在与 (x, y, z) 处的原子距离为 (u, v, w) 处有原子存在时, P_{uvw} 才不为零。可以理解为 P_{uvw} 表示的是两个距离为 (u, v, w) 的原子间的向量峰,因此,帕特森法也叫向量空间法(vector space method)。图 5.4 示意两个原子电子密度峰所形成的一个帕特森峰的情况。从该图可以看出,在晶体中相距为 u_1 的两个电子密度峰,在帕特森空间中的坐标 u_1 处出现一个宽一倍的峰。实际上,在帕特森空间中的坐标 $-u_1$ 处还有一个峰。

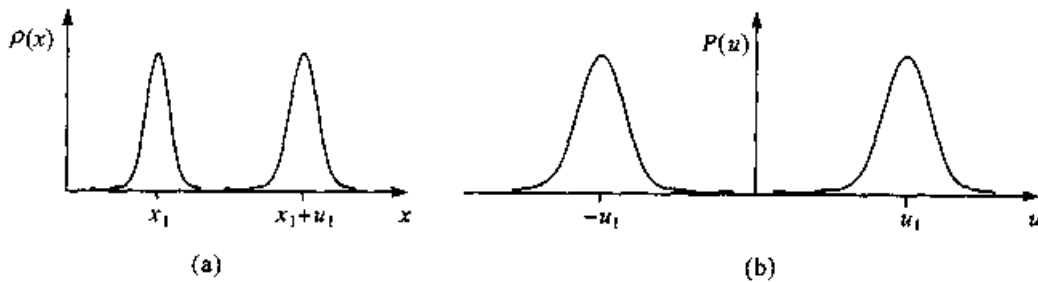


图 5.4 两个原子电子密度峰(a)与相应帕特森峰示意图(b)

晶胞中,帕特森函数具有一系列的极大值,这些值对应于原子间向量的终点。原子间向量极大值,也即向量的强度,与相对产生该矢量的两个原子的电子数成正比,即

$$I_p = Z_1 \cdot Z_2 \quad (5.10)$$

晶胞原点总是对应于最高峰,这是因为每一原子和其本身相距为零。所以原点峰与晶胞内各原子的序数平方和成比例。为了方便起见,程序规定原点的帕特森峰强为 999,其他峰强度用下式进行归一化:

$$k = \sum \frac{Z_i^2}{999} \quad (5.11)$$

帕特森函数具有以下性质:

① 每个原子可以与它自己或任何其他原子形成一对原子,就是一个向量。因此单胞中如果有 n 个原子,就有 n^2 个向量,其中 n 个向量是由每个原子与自己形成的,其向量长度为 0,位于原点。因此原点峰总是最高峰。

② 两个原子间总形成大小相等、方向相反的两个向量,因此,不管晶体本身是

力、其立体几何也未知的结构。如果晶体属于这种情况,必须用直接法来解析。

5.4 直接法

简言之,所谓直接法(direct methods),就是运用数学方法,利用不同衍射点强度的关系,从大量衍射强度数据中,直接找出各个衍射点的相角,从而达到解析晶体结构的目的。直接法的过程概括如下:

- ① 将 $|F_o|$ 转化为归一化的 $|E_o|$;
- ② 建立可以用于正切公式的三相角关系以及四相角关系;
- ③ 赋予起始相角;
- ④ 利用正切公式精修相角;
- ⑤ 计算诊断指标,判断各套相角的质量;
- ⑥ 采用诊断指标最佳的相角数据计算解析电子密度图,即 E 图。

下面简要介绍直接法所涉及的基本和重要的概念和公式^[7~9]。

5.4.1 哈克尔-卡斯帕不等式

直接法可以追溯到1948年。当时哈克尔(Harker)和卡斯帕(Kasper)指出^[10],由于某些对称元素的存在,特定衍射点对结构振幅之间具有一些很有用的相关性。他们用单位结构因子(unitary structure factor) U 来替代测量的结构因子。该单位结构因子用晶胞中全部电子数目,即 $F(000)$,来归一化:

$$U = F/F(000) \quad (5.12)$$

这些单位结构因子的值与多少电子对某一衍射点强度的贡献直接相关。以具有对称中心的 $P\bar{1}$ 空间群为例,可以推导出单位结构因子的不等式:

$$U_{hkl}^2 \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2}U_{2h2k2l} \quad (5.13)$$

这就意味着任何时候,当 U_{hkl}^2 值足够大时,如大于2, U_{2h2k2l} 的符号必须为正,而且随着两个衍射点 U 值的增加, U_{2h2k2l} 的符号为正的几率也随着增加。然而,仅依靠不等式(5.13)不足以定出解析结构所需的相角。不等式(5.13)仅仅是起点,要解析结构,还需要更多与结构中较强衍射相关的有用关系式。

5.4.2 归一化结构因子

由于原子散射因子随散射 θ 角的不同而变化,结构因子的强度数值随着散射角 θ 的增加而快速变小,这就使得不同结构因子之间难以比较。但是,可以通过所谓散射角的“期望值”,即所在一定 θ 角范围内的平均值 $\langle F^2 \rangle$,对 F^2 进行归一化,以消除衍射强度随 θ 角变化的效应。

$$E_o^2 = \frac{F_o^2}{\langle F^2 \rangle} \quad (5.14)$$

上式中 E 值就是归一化结构因子(normalized structure factor)。假定没有原子振动,期望值 $\langle F^2 \rangle$ 可以通过一定散射角度中原子散射因子平方和的威尔逊(Wilson)统计来计算。由于 F^2 取决于 θ 角,并与原子的振动有关,利用所谓总位移因子(B)以及标度因子(k),参照方程式(2.11),就可以得到方程式(5.15),从而可以把衍射强度数据转化成绝对标度的归一化结构因子。

$$\langle F^2 \rangle = k\epsilon \sum f_i^2 \exp(-2B\sin^2\theta/\lambda^2) \quad (5.15)$$

上式可以改写为线性方程式:

$$\ln(\langle F^2 \rangle / \epsilon \sum f_i^2) = \ln k + 2B\sin^2\theta/\lambda^2$$

其中, ϵ 是所谓“对称性增加因子”(symmetry enhancement factor)。只有部分类型的衍射点需要做 ϵ 校正(参见《国际表》B卷,表 2.1.3.3^[11])。归一化结构因子的计算可以用于推导出所有标度因子和整套数据的位移因子的近似值。因为期望值是通过相关 θ 范围内的平均测量数据估算所得,所以它应该尽可能包含所有可能的测量数据,包括非常弱的衍射数据。

通过方程式(5.14)计算出来的 E 值,如果大于 1,表明它比期望值高。每套衍射数据中,有百分之几的最强衍射点的 $|E|$ 值大于 2。对于中心对称结构,出现非常大或非常小 $|E|$ 值的几率明显大于非中心结构。这是因为在非中心对称结构中,有贡献的原子散射因子向量加和得到的结构振幅趋向于分布在最可几值附近。相反,在中心对称结构中,有倒反中心联系的原子对直接相加。因此,中心对称结构与非中心对称结构的区别就在所有数据的 $E^2 - 1$ 平均值(即 $\langle E^2 - 1 \rangle$ 值)中反映出来。对于非中心对称结构,其值接近 0.74;而对于中心对称结构,其值约为 0.97。这种区别在空间群的判定中十分有用,可以帮助从劳埃对称性和系统消光信息无法区分的两个或两个以上的空间群中,挑选出可能的空间群,即在中心对称空间群和非中心对称空间群中做出选择。需要借助 $E^2 - 1$ 平均值判据来区分可能空间群的典型空间群“对”有: $Pnma$ 和 $Pn2_1a$, $P2_1$ 和 $P2_1/m$, $C2/c$ 和 Cc , Cm 和 $C2$ 。根据晶体衍射数据的 $\langle E^2 - 1 \rangle$ 值计算,可以给出更可能的空间群。如果计算值既不接近于 0.74,也不接近于 0.97,而是一个非常小的数值,则该晶体可能是孪晶。相反,如果该值非常大,则该晶体可能具有所谓“超对称性(hypersymmetry)”,即一个中心对称结构的独立单元中具有近似(即非晶体学的)对称中心。这些近似对称中心夸大了衍射点的中心分布情况,从而提高了 $\langle E^2 - 1 \rangle$ 值。

5.4.3 塞尔方程式

塞尔(Sayre)基于“一个结构中,电子密度不可能是负值($\rho_{xyz} \geq 0$),且电子相对

集中于某些极值的位置”的假设,推导出如下关系式^[12]:

$$F_H = k \sum_{H'} F_{H'} \cdot F_{H-H'} \quad (5.16)$$

式中, H 代表衍射指标 hkl ,而 H' 代表 $h'k'l'$, $H-H'$ 代表 $(h-h')(k-k')(l-l')$ 。该方程式是直接法的基本公式和重要基础。它成立的条件是:晶胞中各原子等重;各原子间电子密度不相重叠;方程式右边的加和遍及整个倒易空间。由于这些条件太苛刻,在实际工作中,只能做近似计算。

方程式(5.16)表明,任何衍射点(hkl)的结构因子都可以用全部衍射指标可相加为(hkl)的衍射点对的结构因子乘积,通过加和得到。例如:

$$E_{321} = E_{100} \cdot E_{221} + E_{110} \cdot E_{211} + E_{111} \cdot E_{210} + \dots \quad (5.17)$$

初看起来,塞尔方程式似乎用处不大,因为测定一个衍射点的 E_{hkl} 值需要大量其他衍射点的信息(包括相角信息)。但是,从数学的角度可以推算,任何衍射点对中,若有一个很弱或两个都很弱时,该衍射点对 E 值乘积项对方程式(5.16)加和的贡献非常小,可以忽略不计,从而简化计算。随着 E 值的增加,其贡献也增大。因此,如果右边衍射点对中的衍射点都很强,而且左边衍射点也很强,利用方程式(5.16)比较准确定出 E_{hkl} 的相角的可能性就很大。

5.4.4 三重积关系式

结构不变量三重积关系式的原理,首先由于卡尔(Karle)和豪普特曼(Hauptman)提出^[13]。该原理发展成当今结构解析中应用最广的实用直接法。他们因此于1985年获得了诺贝尔化学奖。所谓结构不变量(structural invariants),是指某些数量惟一地由晶体的结构所决定。例如,结构振幅就是一种结构不变量,而结构因子却非结构不变量,因为原点的改变可以改变相角的值:

$$\begin{aligned} F_c &= \sum_i f_i [\cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) + i \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \\ &= |F_{hkl}| \exp(i\alpha_{hkl}) \end{aligned} \quad (5.18)$$

单个衍射的相角随原点的移动而改变,但在某些情况下,几个相角的组合却可能成为结构不变量。

1. 中心对称结构

由于对称性的原因,中心对称的结构中,结构因子的虚部为零,相角 $\alpha_{hkl} = 0$ 或 π (参见2.2.3节)。因此,中心对称结构的相角问题简化成“符号问题”(sign problem),只需要确定结构因子的正负号。塞尔方程[式(5.16)]也可以简化为强衍射点的所谓 Σ_2 三重积结构不变量(即特殊三个相角关系)关系式(structural invariants triplet)(简称为 Σ_2 关系式),即

$$S_H S_{H'} S_{H-H'} \approx 1 \quad \text{或} \quad S_H \approx S_{H'} S_{H-H'} \quad (5.19)$$

式中, H, H' 和 $H-H'$ 的定义与方程(5.16)相同, “ \approx ”表示等式可能成立。例如, 关系式 $S_{321} = S_{210} \cdot S_{111}$ 意味着, 如果衍射点(210)和(111)的相角符号相同(均为正或均为负), 则衍射点(321)的相角为正。相反, 如果衍射点(210)和(111)的相角符号相反, 则衍射点(321)的相角为负。该原则十分直观。如果三个衍射点彼此之间有着上述三重关系: H, H' 和 $H-H'$ (如 110, 100 和 010), 则只要知道其中两个衍射点的相角, 就可以推出第三个点的相角。

事实上, 根据每个 Σ_2 关系式由 H' 和 $H-H'$ 的符号, 正确给出衍射点 H 的符号的概率由这 3 个衍射点的强度决定。柯克兰 (Cochran) 和 乌尔福逊 (Woolfson)^[14] 已经证明, 由晶胞中 N 个等重原子组成的结构, 正确给出衍射点 H 相角的概率 p 可以用下式计算:

$$p = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\frac{1}{\sqrt{N}} E_H E_{H'} E_{H-H'} \right] \quad (5.20)$$

从上式可以看出, N 越大, 概率 p 越小。因此, 直接法原则上对于复杂结构的解析效果不太好, 其极限一般是不对称单元中非氢原子为 200~300 个。

Σ_1 关系式是 Σ_2 关系式的特例, 即其中 H' 和 $H-H'$ 等同。这时, Σ_2 关系式变为如下的 Σ_1 关系式:

$$S_{2H} = S_H \cdot S_H \quad (5.21)$$

这意味着只要衍射点 H 和 $2H$ 都是强点, 那么衍射点 $2H$ 的符号必为正值, 与 H 的符号无关。这其实就是哈克尔-卡斯帕不等式[方程式(5.8)]的扩展。

2. 非中心对称结构

对于非中心对称的晶体结构, 需要确定的不仅是相角符号而且还有相角 α 的具体数值。可以根据塞尔方程式[方程式(5.16)]推导出一个与符号关系式相类似的相角关系式,

$$\alpha_H \approx \alpha_{H'} + \alpha_{H-H'} \quad (5.22)$$

以便从大量的 H' 和 $H-H'$ 关系式导出相角 α_H 。卡尔和豪普特曼为此提出所谓正切公式(tangent formula):

$$\tan \alpha_H = \frac{\sum_{H'} \kappa \cdot \sin(\alpha_{H'} + \alpha_{H-H'})}{\sum_H \kappa \cdot \cos(\alpha_{H'} + \alpha_{H-H'})} \quad (5.23)$$

正切公式中, 右边的加和遍及全部相关的三重结构不变量, $\kappa = N^{1/2} |E_H E_{H'} E_{H-H'}|$, κ 的大小与一个类似于方程式(5.20)的关系式概率有关。正切公式意味着, 当一系列强衍射的相角确定以后, 可以推导出另外的一些相角的数值及其符号。

在三重结构不变量的基础上, 可以派生出更复杂的关系式。其中特别重要的

是四重结构不变量(即四个相角关系)的关系式:

$$\alpha_4 \approx \alpha_{H_1} + \alpha_{H_2} + \alpha_{H_3} + \alpha_{H_1+H_2+H_3} \quad (5.24)$$

如果 $E_{H_1}, E_{H_2}, E_{H_3}$ 和 $E_{H_1+H_2+H_3}$ 的乘积很大,那么“交叉项” $E_{H_1+H_2}, E_{H_2+H_3}$ 和 $E_{H_1+H_3}$ 的强度就决定了 α_4 的值。如果它们很强的话,则 α_4 的值接近 0° ,这时关系式称为正的四重结构不变量关系式,其实就是一种三重结构不变量的关系式。如交叉项弱的话,其结果更有意义,这时 α_4 值接近 180° ,关系式为负的四重结构不变量关系式。总之,结构不变量关系式不仅可用于确定新的相角,而且可用于评估各种解决相角问题的方案的概率。

以上的基本理论和公式就是单晶体结构分析中直接法的理论基础和基本公式。

5.4.5 原点的固定

在中心对称的结构中,除了原点外还有其他对称中心,即在每条边的中点 $(1/2, 0, 0; 0, 1/2, 0$ 和 $0, 0, 1/2)$ 、每个面的中心 $(0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2$ 和 $1/2, 1/2, 0)$ 及晶胞中心 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 存在着倒反中心(参见 3.3.3 节)。在三斜、单斜或正交晶系里选择这些点做原点,有八种不同方法来描述其结构。如果选择不同的倒反中心作为原点,对衍射点的结构振幅没有影响,但导致相角发生位移。例如,对于 (100) 衍射点,如果决定相角的原子 i 在原点的话,相角为 0° ,符号为正。将原点位移到 $(1/2, 0, 0)$ 处,由于

$$\Delta\alpha_H = -2\pi H \cdot r_0 = -2\pi(hx_0 + ky_0 + lz_0) \quad (5.25)$$

且 $x_0 = 1/2, y_0 = z_0 = 0, h = 1, k = l = 0$, 有 $\Delta\alpha_H = -\pi$ 。如果给 (100) 衍射点的相角赋予正号,原点就被固定在 x 轴方向固定下来。同理,选择合适的“独立”衍射点并赋予其相角符号就可以在其他两个轴的方向上固定原点,完成原点的固定(origin fixation)工作。

固定原点所需的三个衍射点必须是强衍射,并与多个 Σ_2 关系式有关。 Σ_2 关系式可以写成另一种形式:

$$\alpha_3 = \alpha_{H_1} + \alpha_{H_2} + \alpha_{H_1+H_2} \quad (5.26)$$

这里, α_3 可能为 0。尽管相角的值根据原点的不同选择会有所不同,但上述相角的线性组合却完全不依赖于原点的选择,因此是结构不变量。对于衍射指标为偶数的衍射点,原点的移动并不影响其相角,因为任何原点位移 $1/2$ 量都将造成相角位移 $2\pi = 360^\circ$ [这可由 $\Delta\alpha_H$ 方程式(5.25),用 $hkl = 222$ 证明]。这样的衍射点不能用于固定原点,因为对于原点定位于倒反中心的结构,这些相角与原点的选择无关,因此被称为结构半不变量。

5.4.6 确定相角的策略

所有通过直接法解析结构的重要方法都由一套所谓“已知相角”的衍射点开

始,而另外几百个有着大 E 值的衍射点构成一个表,其中一些点的相角可以由该套已知的相角估算出。接下来的步骤在不同的方法、程序中各有不同。一旦有足够的 E 值确定相角,利用它们的信息,通过类似于 F 傅里叶合成的方法,将可以确定结构中部分,甚至几乎所有原子的位置。然后,通过 ΔF 傅里叶合成法,寻找其他原子的坐标,从而完成结构解析工作。

起始套(starting sets) 起始套包含一些不仅要能够将原点固定,而且其相角能够符合 Σ_1 关系式的衍射点。在大多数情况下,这还不足以自动推导出整套数据的相角。为了进一步推导出整套数据的相角,可以采用下列计算方法。

符号加和法(symbolic addition method) 选出若干属于多个三重结构不变量关系的衍射点,将它们未知的相角记为符号 $a, b, c, d,$ 等等。接着寻找那些对上述符号有贡献的关系式。通常,由于关系式比未知的符号和相角多得多,这些符号的最可能值就可以确定,相应的相角也就被确定。该方法首先由扎查里亚森(Zachariasen)^[15]提出,并由香克(Schenk)^[16]利用四重结构不变量关系式完善并编写成叫做 SIMPEL 的程序。一旦用这种方法确定了最强的衍射点的相角,运用 Σ_2 关系式或者正切公式,就能迅速推出其他衍射点的相角。

多解法(multisolution methods) 在这一方法中,起始套中增加了一些衍射点,并赋予它们以任意相角。这些给定相角按各种可能依次改变。在中心对称结构中,对任一衍射点任意的给定“+”或“-”值,因此,对于 n 个衍射点有 2^n 个可能的起始套。例如,20 个衍射点,就有超过 10^6 套。对于每一个起始套,运用三重结构不变量关系式,推出其他衍射点的相角。而只有正确的或接近正确的起始套,才能推导出不自相矛盾的结果。在非中心对称的情况下,起始套的相角按照 $30^\circ \sim 50^\circ$ 间隔依次变动,自然而然,这将导致更多的起始套。其他相角的计算和精修将用到正切公式[方程式(5.23)]。总之,非中心对称结构的相角比中心对称结构的相角更难确定,其结构将更难解析。

早年为了节省计算机的时间,通常仔细挑选 6~12 个衍射点作为起始套,然后用这些仔细挑选的衍射点去扩展其他相角的信息。今天,由于计算机的进步,结构解析过程可以运用更多的、随机产生相角的衍射点作为起始套,即随机起始套方法^[17]。目前很多的程序,包括 MULTAN^[18],SHELXS^[19]、SAPT^[20]和 SIR^[15]等均使用该方法。

大多数由随机起始套开始解析结构的尝试都将会失败,得不到正确的相角信息,因而无法通过傅里叶合成给出合理的化学结构。为了了解相角的扩展能否成功获得正确的相角信息,有必要在相角扩展过程中引入判断相角扩展质量的指标,称之为诊断指标(figure of merit,简称 FOM)。这些参数在相角的扩展过程中被计算出来,用以判断解出正确结构的可能性的的大小。

以 SHELXS^[19] 为例, 诊断指标有 M_{abs} (MABS), N_{QUAL} (NQUAL), R_0 (RALFA) 和 CFOM (combined figure of merit, 即综合诊断指标) 等。 M_{abs} 和 N_{QUAL} 基于部分弱的衍射数据。采用负四重积关系的诊断指标 N_{QUAL} 有利于消除错误的结构解。 R_0 值与在结构精修中残余因子的计算公式和数值均相同 (参见 6.2.2 节), 它表示由三重结构不变量关系推得的 E 值估计值和相应理论期望值的偏差。对于好的结果, R_0 值应当小于 0.3。综合品质指标 (CFOM) 综合了 N_{QUAL} 和 R_0 的数值, 应尽可能小。

不论用直接法还是帕特森法, 对于比较容易解析的晶体结构, 经常可以得到大部分非氢原子的坐标。例如化合物 $[\text{Cu}_2(\text{ophen})_2]$ 的晶体结构^[1], 用直接法可以得到全部非氢原子坐标。该化合物在晶体的独立单元中, 共有 16 个非氢原子 ($\text{C}_{12}\text{H}_7\text{CuN}_2\text{O}$), 如图 5.5 所示, 通过直接法之后得到的电子密度图的 17 个最高的电子密度峰中, 只有 Q6 是一个鬼峰 (即不是真实结构中原子的电子密度峰)。Q6 峰的电子密度与 Q7 相近, 但不在上述等高线图的截面上, 因此其电子密度在图 5.5 中没有画出。铜原子当然明显突出, 程序可以自动指认, 而碳、氮和氧原子大约可以区分, 如果加上结构化学知识, 则完全可以一次确认这些原子。

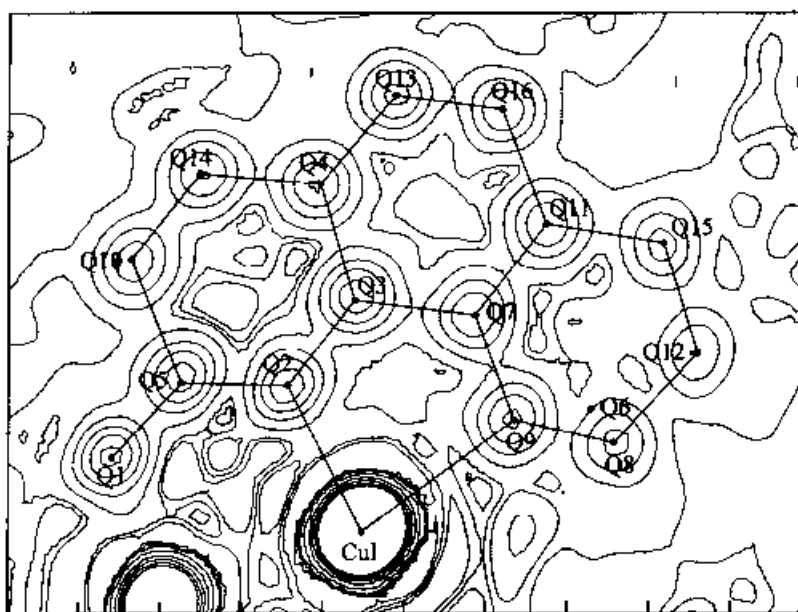


图 5.5 化合物 $[\text{Cu}_2(\text{ophen})_2]$ 的 F_0 傅里叶合成图

当然, 有时候单纯用直接法或单纯用帕特森法都难以解析结构, 即难以获得足够的原子坐标信息。这时, 两者相结合将可能更有效。例如, DIRDIF 程序^[6] 在“差值结构因子” (difference structure factors) 基础上, 进行直接法计算。它一般先用帕特森法定出重原子或已知的刚性结构片段的原子坐标。如果这时还不足以从差值傅里叶图中直接得到足够的结构信息, 或者当直接法只能部分解析, 且不

能由此进一步推出完整结构信息的话,该程序将部分结构的结构因子计算值 F_p 从 F_o 中扣除,得到剩余结构的 F_r 近似值,即

$$F_r = F_o - F_p \quad (5.27)$$

这些数值大多含有一些相角信息,经过归一化,运用三重结构不变量关系或正切公式对其精化和扩充。如果成功,随后可用傅里叶合成显示出剩余的结构。差值结构因子的方法与 5.2.2 节中 ΔF 差值傅里叶合成方法相似。因此,与 ΔF 差值傅里叶合成图相似,用差值结构因子这种方法也比较容易推导出尚未找到的原子信息。程序 PATSEE^[1] 中也应用与上述方法相似技术,在帕特森法寻找部分原子之后,再使用直接法解析结构。

5.5 结构解析中的若干问题

当前已经有很多功能强大、使用方便的计算程序,计算机速度也很快。因此,哪怕对晶体学了解不多的人,也可以轻而易举地解析很多晶体结构。但是,晶体结构解析过程涉及到复杂晶体学理论和计算方法,结构解析的难度和可采用的解析方法会因具体晶体而有所不同,实践中经常出现解不出结构的情况。若结构解析遇到困难,首先要确认晶体的 R_m 数值(其定义参见 6.22 节)是否足够小? 计算程序在自动分析该晶体的晶系和空间群过程中,各种参数的设置是否合理? 晶系和空间群是否有问题?

下面介绍一些可能出现且对结构分析构成重要影响的问题,并提供一些解决的方法,供读者参考。

5.5.1 晶胞的错误确定

如前所述,单晶结构分析的一个重要步骤是决定取向矩阵,正确的晶胞参数是由取向矩阵转换出来的。比较严重的错误是忽视较弱的衍射点,这些较弱衍射点可以使一个或几个晶格参数翻两倍或三倍。若晶体有超结构(superstructure),如果在用四圆衍射仪收集数据时,没有拍摄有关的晶轴照片,或者使用面探衍射仪收集数据时没有仔细考察,就容易发生忽视超结构的情况。进而按这个不正确晶胞参数和空间群来收集数据,并可能会指认一个过高对称性的空间群来解析结构。这时,如果能够解析结构的话,得到的实际上是真实结构的平均结构。这样的结构以部分原子团接替叠加为特征,并将导致一些原子的位移参数明显偏高、发生分裂,进而被误解为这部分原子在晶体中处于无序状态。

总之,如果晶胞本身是错误的,则由此推引出来的空间群往往是错误的。解决的办法是重新测定晶胞,收集新的衍射数据。

另一种情况源于晶胞的误差,开始确定结构时要仔细地考察晶胞的标准偏差。

例如,由于衍射仪的偏差,使得一个单斜晶体的 α 或 γ 角偏离 90° 达零点几度,控制程序可能会把该晶体的晶系确定为三斜。在这种情况下,在确定晶系之前必须检查晶轴的对称性,以免多收集大量的等效衍射点,浪费时间。类似地,一个三方或六方的晶胞可能被错误地指认为正交 C 晶胞,因为当晶轴 $a/b=\sqrt{3}$ 时,用以下矩阵总可以将三方或六方的晶胞转换为正交的晶胞:

$$\begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.28)$$

正如 3.1.3 节所指出的,晶体所属的晶系是由特征对称元素所确定的,而不是仅由晶胞几何形状(即晶胞参数)决定。如果怀疑选择了一个错误的晶胞,最好的办法是采用照相或面探的方法,对晶体衍射图像的对称性进行仔细考察,这时,劳埃对称性和系统消光均直接显示出来,从而避免错误选择晶胞和劳埃群。

更糟的情况是,把劳埃群定得过高。这种情况往往发生在晶轴接近等长或其夹角接近 90° 的情况。如前所述,晶胞数值在实验误差范围内满足某个晶系的要求并不一定表明它属于此晶系。例如,化合物 $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体的晶胞参数中, $a=564.3(2)\text{ pm}$, $b=1562.5(8)\text{ pm}$, $c=1764.1(8)\text{ pm}$, $\beta=89.98(4)^\circ$, $\alpha=\gamma=90^\circ$ 。由于 β 角在实验误差范围内可以认为是 90° ,该晶体容易被错误地指认为属于正交晶系。而实际上,该晶体属于单斜晶系^[21]。出现这种情况时,如果收集若干个强衍射点对 $|F_{hkl}|$ 和 $|F_{\bar{h}kl}|$ (或者 $|F_{hk\bar{l}}|$)的数据,必然可以看到,每对衍射在实验误差允许范围内是不相等的, β 角只是偶然接近于(或等于) 90° 。相反,如果晶体属于正交晶系,每对强衍射点 $|F_{hkl}|$ 和 $|F_{\bar{h}kl}|$,或者 $|F_{hkl}|$ 和 $|F_{hk\bar{l}}|$ 必须是事实上的等效衍射点,在误差允许范围内其数值应该是相等的。

把晶系定高的情况容易出现在 α , β 和 γ 均接近于 90° 或者当 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$,其中任意两个晶轴接近等长的情况。对于前者,如果不存在任何由晶轴对称相关的强衍射点的强度相等时,其真实的晶系为三斜;如果其中任意一个晶轴均存在轴对称关系,则真实的晶系为正交;当只有一个晶轴存在轴对称关系,则真实的晶系为单斜。对于后者,必须证明这两个接近相等的晶轴(定义为 a 和 b 轴)之间存在二次对称性,即这两个晶轴的对角线上有二次对称性,才能认为属于四方晶系。换句话说,必须存在形式为 $|F_{hkl}|$ 和 $|F_{\bar{h}kl}|$ (且 $h \neq k$)的强衍射点在实验误差允许范围内是相等的情况。否则,该晶体的最高对称性只能是正交。

一般而言,将晶体的对称性定低了,问题还不是太大,因为在解析结构开始阶段中,可以用一些现成的程序,如 SHELXTL 中的 XPREP 子程序^[22]、LEPAGE^[23]或 PLATON^[24],通过考察 R_m (定义参见 6.22 节)的数值,做出判断。

如果已经做了合适的吸收校正, R_m 的数值仍然接近于 0.1,相应的所谓等效衍射点就不能算等效了。这时,晶系的对称性很可能是定高了。解决的办法是,重

新收集数据,将对称性降低到合理的程度上。当然,如果已经收集了足够多的独立衍射区的数据(尤其是用面探衍射仪时,往往收集的范围比较大),则可以重新处理数据,确定正确的晶系和空间群,问题也就迎刃而解了。因此,使用四圆衍射仪时,多收一些等效衍射点,对确定是否定高了对称性有明显的帮助,而且对确定绝对结构具有重要的作用(参见 6.4.5 节)。相反,如果对称性定低了,可以在结构精修过程中加以改正,只不过多收了数据,浪费了时间而已。因此,如果缺乏足够的经验,尤其是用面探测器衍射仪的话,不妨按对称性低一点的晶系来收集数据。

使用四圆衍射仪时,应采用正确的、高对称性的晶系来收集数据,以免浪费时间。这时,切记要用多一些等效衍射点来仔细检查晶轴的对称性!用错误的、高对称性的晶系一般解不出正确的结构。用错误的、低对称性的晶系和空间群来解析结构,仍然可能会得到基本合理的结构(即原子的连接方式正确),但在晶体学上是错误的。这时,可以采用下一节的方法,将空间群和原子坐标转换为正确的空间群和相应的坐标,再对原子坐标等参数做几轮的最小二乘精修,就可以得到正确的结果。

5.5.2 空间群错误指认

在晶体结构解析过程中,由于各种原因,可能导致空间群的错误指认,导致结构解析的错误或解不出结构。空间群的错误指认主要有以下三种情况:

- ① 晶胞的错误确定引起的空间群错误指认;
- ② 多种可能空间群之间的挑选中,人为降低了晶体的对称性;
- ③ 由系统消光规律的错误判断引起的空间群错误指认。

第一种情况在 5.5.1 节已做了介绍,解决的办法是推引出正确的晶胞和空间群,必要时,还必须收集新的衍射数据。第二种情况的起因主要是:由于缺乏仔细检查,采用低对称的空间群解析晶体结构,或者按正确空间群中解不出结构,通过人为降低对称性的方法解出结构。实际上,降低晶体的对称性往往更容易解出结构。例如,几乎每一个属于中心对称空间群的结构都可以按相应的非中心对称空间群来解析结构。这时,可以采用正确空间群,重新解析结构,也可以在结构精修过程中检查并转换出对应于正确空间群的正确原子坐标,再进行结构精修(详细情况参见 6.4.4 节)。下面将集中讨论第三种情况,即由错误判断系统消光规律引起空间群错误指认。

由于测量的误差,有时某些本来应该属于某种系统消光的衍射点还有一定的强度,被程序错误地判断为不存在这种系统消光现象,于是把空间群就定错了。这时,结构往往解不出来。例如 $0k0$ 衍射中,当 $k \neq 2n$ 时,存在系统消光现象,则晶体在 b 轴方向具有 2_1 轴对称性。如果个别(通常不会每一个) $k \neq 2n$ 的 $0k0$ 衍射的强度大于 3σ ,计算程序就可能误认为不存在 2_1 轴,这时,可能把空间群 $P2_1/c$ 错误地

5.5.3 有问题的结构

通过仔细检查之后,如果没有发现晶系对称性和空间群方面的错误,数据的各个方面情况基本正常,则往往可以通过提高直接法中起始套的数量,检查正确结构是否埋在品质因子不是最好的结果中。如果还不行,可以考虑用增加起始套中的衍射点数即强 E 值衍射点的数目来解决。直接法特别适用于含有平移对称元素的空间群。对于没有平移对称性的空间群,如 $P\bar{1}$ 空间群等,容易出现固定原点的困难(见 5.4.5 节)。这时,可以考虑用一比较小的起始套去消除一些特别强的衍射点。当然,在直接法难以解析出结构的情况下,转而使用帕特森法是一种常见、有效的选择。同样,当帕特森法解析不出结构,尤其是晶胞独立单元中重原子数比较多的情况下,应该尝试直接法。

1. 衍射数据质量欠佳

在大多数结构无法解析的例子中,起因不是结构解析方法不当,而是所测量衍射数据不够准确,或定错晶胞或空间群(参见 5.5.2 节)。数据还原程序和结构解析程序一般均会对衍射数据的质量做一些统计分析。在假定晶胞或空间群没有错误的情况下,以下两种情况值得注意。

其一,衍射强度数据太弱(因而强度数据误差太大);数据还原程序统计得到的平均信/噪比 $I/\sigma(I)$ 太小(如 6~8),而结构解析程序统计得到的平均噪声/信号比的参数 R_{sigma} 值(定义参见 6.22 节)太大,达到、甚至超过 0.1。这时,解决的办法是采用质量好、尺寸更大的晶体,或者采用更灵敏的衍射仪重新测量衍射数据。

其二,如果吸收校正没有做好,则表示所有等效衍射点的平均差别的 R_{int} 值(定义参见 6.22 节)可能较大,达到、甚至超过 0.1。解决的办法是重新做好吸收校正。

2. 严重给错化合物分子式

一个原子对 X 射线的散射能力(即散射因子 f_i)大致正比于其原子序数(参见 3.2 节)。这意味着在周期表中相邻的原子对 X 射线的散射能力仅稍微不同。因此,如果将分子中的 N 给错为 C 或 O,或者将 Zn 给错为 Fe 或 Ni,应该不会导致解不出结构。不过,在结构精修时会出现异常情况。但是,如果将一个实际上只含有 C, N, O 和 H 的化合物晶体,错误地认为并输入含有过渡金属或更重金属成分的分子式时,往往无法解析结构。这是因为重原子对 X 射线的贡献(尤其是对强衍射点的贡献)明显得多,而解析程序总是先把直接法或帕特森法得到(经傅里叶合成)的电子密度图中最高电子密度峰指认为分子式中最重的原子,然后再用差值傅里叶合成,寻找其他原子。这时,不管用直接法还是用帕特森法,均很可能解析

不了结构。因此,错误加入实际不存在的重原子就会误导程序走向错误的方向,最终导致结构解析的失败。计算程序毕竟是机械的!很明显,进行结构分析之前通过元素分析和波谱实验获得化合物的正确分子式,对结构解析是十分重要的。

5.5.4 赝对称结构

所谓赝对称(pseudo-symmetry)结构,简言之,就是晶体结构中,含有某些比较重的原子(如稀土等重金属,或溴、碘之类的非金属),它们在晶体中处于某些特殊位置,使得自身的对称性高于轻原子及晶体整体的对称性,例如,它们具有额外的平移或中心对称性。这时,在直接法或帕特森法的电子密度图上就会相应造成所谓轻原子的“多解”,即电子密度图中,轻原子除了在正确位置上出现之外,还在一个或者多个错误的位置上出现。相应的多解形式分为平移多解和倒反多解,分别为赝平移对称性(pseudo-translation)和赝倒反对称性(pseudo-inversion)。这些多解造成了难以直接从普通直接法或帕特森法的电子密度图上获得正确的结构或结构片段,所以称难解的结构。

人工破解赝对称结构比较麻烦,一般可以采取以下办法。在直接法或帕特森法的电子密度图上,除了得到重原子的坐标之外,先从最高的电子密度峰中,找出几何合理的一两个原子或一个基团,进行几轮最小二乘法精修。如果这些原子完全属于多解中的同一套解(可以是任何一套解)的原子,则可能部分(当然还不完全)破解了赝对称性引起的多解,并促进新的正确原子在随后的傅里叶合成图中以较高电子密度峰形式出现。利用结构化学等知识,小心挑选出最可能正确的几个原子,并重复前面的过程,直至大部分原子被确定下来,就可以破解赝对称结构。注意,每次挑选原子必须非常小心,因为选错原子,就会加强赝对称性效应,反而妨碍破解赝对称性结构的努力。

一些可以免费下载的晶体结构分析程序,如 SAPI^[20]和 SIR^[5]等,具有破解赝对称结构的能力。利用这些程序可以进行相当自动化的结构解析。有关重原子引起赝对称结构的情况,可以查阅文献[25]。

参 考 文 献

- [1] Zhang X M, Tong M L, Gong M L, et al. Chem. Eur. J., 2002, 8: 3187
- [2] Patterson A L. Phys. Rev., 1934, 46: 372
- [3] Harker D. J. Chem. Phys., 1936, 4: 381
- [4] Egert E. PATSEE, Adjunction to SHELXS for Patterson Search Methods, Institute of Org. Chem., Marie Curie St. 11, D-60439 Frankfurt am Main, Germany
- [5] Giacovazzo C. SIR97, Integrated Program for Crystal Structure Solution. Dipartimento Geomineralogico, Campus Universitario, via Orabona 4, 70125 Bari, Italy

- [6] Beurskens P T. Structure Solution using Different Structure Factors. Lab. Voor Kristallografie, U. Nijmegen, Toernooiveld 6525 Ed Nijmegen, Netherland
- [7] Massa W. Crystal Structure Determination. Berlin; Springer, 2000
- [8] Woolfson M M, Fan H F. Physical and Non-Physical Methods in Solving Crystal Structures. Cambridge; Cambridge Press, 1995
- [9] Glusker J P, Lewis M, Rossi M. Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists. New York; VCH Publisher Inc. , 1995. 406
- [10] Harker D, Kasper J S. Acta Cryst. , 1948, 1: 70
- [11] Shmueli U. International Tables of Crystallography, Vol. B. 4th ed. D. Riedel; Dordrecht, 1993
- [12] Sayre D. Acta Cryst. , 1952, 5: 60
- [13] Karle J, Hauptman H. Acta Cryst. , 1950, 3: 181
- [14] Cochran W, Woolfson M M. Acta Cryst. , 1955, 8: 1
- [15] Zachariasen W H. Acta Cryst. , 1952, 5: 68
- [16] Schenk H. SIMPFL, Structure Solution using Higher Variants. Univ. of Amsterdam, Nieuwe Achtergracht 166, 1018 WV Amsterdam, Netherland
- [17] Yao J X. Acta Cryst. . 1981, A37: 642
- [18] MULTAN, Program for Determination of Crystal Structures. Department of Physics, Univ. of York, York YO1 5DD, UK
- [19] Sheldrick G M. SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution. Göttingen University, Germany, 1997
- [20] Zheng Chao-de, Gu Yuan-xin, Wan Zheng-hua, Fan Hai-fu. SAPI for Microsoft Windows 95/98 and NT. Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China
- [21] Zhu H G, Yang G, Chen X M, Ng S W. Acta Cryst. , 2000, C56: e430
- [22] Sheldrick G M. SHELXTL, Structure Determination Systems for the Bruker Diffractometers. Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, WI, USA, 1999
- [23] Le Page Y. LEPAGE, Program for Lattice Symmetry Determination. National Research Council of Canada, Ottawa, Canada K1A 0R6
- [24] Spek A L. , PLATON 99. Program for the Geometric Interplanation of Structural Data. Lab. Voor Kristal-en Structuurchemie, U. Utrecht, Padualaan 8. 3584 CH Utrecht, Netherland
- [25] 范海福, 郑启泰. 物理学报, 1982, 32: 191

第六章 结构精修

6.1 结构精修与最小二乘法

用前面描述的结构解析方法通常可以得到一套关于晶体结构的结果。也就是说,对于在独立单元中的任意原子 i 可用原子坐标 (x_i, y_i, z_i) 来描述其空间位置。然而,这些参数中仍有这样那样的错误或偏差。这些错误或偏差部分来自解析方法的近似性,包括从傅里叶合成得到的极大值坐标(即原子坐标)的不精确,以及衍射数据的测量误差等等。这就导致了对于每一个衍射点的计算结构因子 F_c 或计算强度 F_c^2 与相应观察值 F_o 或 F_o^2 并不相同,存在一定的偏差 Δ_1 或 Δ_2 :

$$\Delta_1 = ||F_o| - |F_c||, \Delta_2 = |F_o^2 - F_c^2| \quad (6.1)$$

这些偏差对应于模型和实验数据两方面的偏差。为了获得精确的结构数据,必须对有关的参数值进行最优化,使得结构模型与实验数据之间偏差尽可能小,即最吻合(best fit)。这一过程称为结构精修(structure refinement)。经过合理精修后得到的模型,才得到正确的晶体结构结果。

6.1.1 最小二乘法

结构精修的最常见方法是最小二乘法(least-squares technique)^[1,2]。最小二乘法是一种常用、标准的计算数学方法,不仅可靠性高,而且能提供精修参数及其精度估计值(即标准偏差)。因此,它常常用于物理观察量 Q 与系数为 a, b, c 的一套参数 x, y, z 有线性关系的情况,如:

$$Q_N = a_N x + b_N y + c_N z \quad (6.2)$$

这就是说,对于 N 个物理量 Q ,可以用 N 个类似的方程来描述其关系,根据参数 x, y, z 的优化值计算出每个观测值 $Q_{N(o)}$ 的“理想”值 $Q_{N(c)}$ 。通常计算值 $Q_{N(c)}$ 与观察值 $Q_{N(o)}$ 有偏差,记为 Δ_N 。因此,当参数值不是最佳时,存在以下关系:

$$\begin{aligned} Q_{N(c)} &= Q_{N(o)} + \Delta_N = a_N x + b_N y + c_N z \\ \Delta_N &= a_N x + b_N y + c_N z - Q_{N(o)} \end{aligned} \quad (6.3)$$

参数 x, y, z 的“最佳值”就是对于所有 N 个数据,给出误差平方值 Δ_N^2 的和的最小值,即令 $\sum \Delta_N^2 = \text{最小值}$ 。这就是所谓“最小二乘”。当任一参数的微小改变并不能使 Q 值改变时, $\sum \Delta_N^2$ 就达到最小值。从数学上讲,当用每一参数对 Q 求偏微分为0时,即方程式(6.4)成立时, $\sum \Delta_N^2$ 就达到最小值。

$$\sum_N \Delta_N \frac{\partial Q_{N(c)}}{\partial x} = \sum_N \Delta_N \frac{\partial Q_{N(c)}}{\partial y} = \sum_N \Delta_N \frac{\partial Q_{N(c)}}{\partial z} = 0 \quad (6.4)$$

在精修晶体结构数据时,要最小化的是实验和计算结构因子的差值,即方程式(6.1)中的一种形式。令

$$\begin{aligned} \sum_{hkl} w \Delta_1^2 &= \sum_{hkl} w (|F_o| - |F_c|)^2 = \text{最小值} \\ \sum_{hkl} w' \Delta_2^2 &= \sum_{hkl} w' (F_o^2 - F_c^2)^2 = \text{最小值} \end{aligned} \quad (6.5)$$

前者基于 Δ_1 值的最小化,相应的精修就叫基于 F_o 的结构精修。后者则基于 Δ_2 值进行最小化,称为基于 F_c^2 的结构精修。这两种方法精修的不同将在后面进一步讨论。方程式(6.5)中系数 w 是各衍射强度值的权重(weight)系数,对不同强度的衍射赋予不同的权重,以便让较精确测量到的数据在精修过程中起比其他数据更大的作用(参见 6.2.1 节)。为了使观测强度值 F_o (或 F_o^2)和计算强度值 F_c (或 F_c^2)可直接比较,每次精修过程必须重新确定标度因子(scale factor) k ,即

$$k_1 = \frac{\sum |F_o|}{\sum |F_c|} \quad k_2 = \frac{\sum F_o^2}{\sum F_c^2} \quad (6.6)$$

每个各向异性(anisotropic)原子有 9 个参数(p_i)包括 $x_i, y_i, z_i, U_{11(i)}, U_{22(i)}, U_{33(i)}, U_{23(i)}, U_{13(i)}, U_{12(i)}$ 。每个各向同性(isotropic)原子有 4 个参数,这时,除了原子坐标(x_i, y_i, z_i)之外,原子位移参数只有各向同性的 U (参见 6.1.2 节)。为了使误差的平方和最小化,必须将每个结构因子对每个结构参数 p_i 进行偏微分。即

$$\sum_{hkl} w (|F_o| - |F_c|) \frac{\partial F_c}{\partial p_i} = 0 \quad (6.7)$$

由于 F_c 值与参数 p_i 事实上并无线性关系,如果以结构的近似模型作为初始值 $F_{c(0)}$,每个参数可以做微小的变动 Δp_i ,则有

$$\Delta F_c = \frac{\partial F_c}{\partial p_1} \Delta p_1 \quad (6.8)$$

对于所有的参数,有

$$F_c = F_{c(0)} + \frac{\partial F_c}{\partial p_1} \Delta p_1 + \frac{\partial F_c}{\partial p_2} \Delta p_2 + \cdots + \frac{\partial F_c}{\partial p_n} \Delta p_n \quad (6.9)$$

如果模型几近正确,所有参数的变动相对于初始 $p_{i(0)}$ 均是十分微小的,也就是说,结构因子中的参数(例如坐标)的微小变化,可以引起结构因子的微小变化。

将方程式(6.9)的 F_c 值代入方程式(6.7),可得

$$\sum_{hkl} w \left\{ F_o - F_{c(0)} - \frac{\partial F_c}{\partial p_1} \Delta p_1 - \frac{\partial F_c}{\partial p_2} \Delta p_2 - \cdots - \frac{\partial F_c}{\partial p_n} \Delta p_n \right\} \frac{\partial F_c}{\partial p_i} = 0 \quad (6.10)$$

对上式进行整理和重排可以给出正规方程式,其中每个方程对应于一个参数:

$$\sum_{hkl} w \left(\frac{\partial F_c}{\partial p_1} \right)^2 \Delta p_1 + \sum_{hkl} w \frac{\partial F_c}{\partial p_1} \frac{\partial F_c}{\partial p_2} \Delta p_2 + \cdots + \sum_{hkl} w \frac{\partial F_c}{\partial p_1} \frac{\partial F_c}{\partial p_n} \Delta p_n = \sum_{hkl} w \Delta_1 \frac{\partial F_c}{\partial p_1}$$

$$\sum_{hkl} w \left(\frac{\partial F_c}{\partial p_2} \frac{\partial F_c}{\partial p_1} \right)^2 \Delta p_1 + \sum_{hkl} w \left(\frac{\partial F_c}{\partial p_2} \right)^2 \Delta p_2 + \cdots + \sum_{hkl} w \frac{\partial F_c}{\partial p_2} \frac{\partial F_c}{\partial p_n} \Delta p_n = \sum_{hkl} w \Delta_1 \frac{\partial F_c}{\partial p_2}$$

...

$$\sum_{hkl} w \left(\frac{\partial F_c}{\partial p_n} \frac{\partial F_c}{\partial p_1} \right) \Delta p_1 + \sum_{hkl} w \left(\frac{\partial F_c}{\partial p_n} \frac{\partial F_c}{\partial p_2} \right) \Delta p_2 + \cdots + \sum_{hkl} w \left(\frac{\partial F_c}{\partial p_n} \right)^2 \Delta p_n = \sum_{hkl} w \Delta_1 \frac{\partial F_c}{\partial p_n}$$

令 $\sum_{hkl} w \frac{\partial F_c}{\partial p_i} \frac{\partial F_c}{\partial p_j} = a_{ij}$, $\sum_{hkl} w \Delta_1 \frac{\partial F_c}{\partial p_i} = v_i$, 可以得到

$$\left. \begin{aligned} a_{11} \Delta p_1 + a_{12} \Delta p_2 + \cdots + a_{1n} \Delta p_n &= v_1 \\ a_{21} \Delta p_1 + a_{22} \Delta p_2 + \cdots + a_{2n} \Delta p_n &= v_2 \\ &\cdots \\ a_{n1} \Delta p_1 + a_{n2} \Delta p_2 + \cdots + a_{nn} \Delta p_n &= v_n \end{aligned} \right\} \quad (6.11)$$

也可以记为矩阵的形式,以使用矩阵的方法求解,即

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta p_1 \\ \Delta p_2 \\ \vdots \\ \Delta p_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{pmatrix} \quad (6.12)$$

上式可以简写为 $A \Delta p = v$ 。两边同时乘以矩阵元素为 b_{ij} 、矩阵 A 的逆矩阵 A^{-1} , 有 $A^{-1} A \Delta p = A^{-1} v$, 故

$$\Delta p = A^{-1} v \quad (6.13)$$

这样,就可以让参数进行必要的移动,以改善结构模型。同时,从逆矩阵 A^{-1} 的对角元素 b_{ij} 可以推出这些参数的标准偏差:

$$\sigma(p_i) = \sqrt{\frac{b_{ij} (\sum w \Delta^2)}{m-n}} \quad (6.14)$$

其中 m 为衍射点数目, n 为参加精修的参数数目。从上式可以看出,衍射点与参与精修参数的比例对参数的标准偏差 (standard errors) 有密切的关系。在一定数据精度条件下,增加衍射点数有利于降低参数的标准偏差。

由于对方程式(6.8)中做线性关系的简化过于粗略,因而最小二乘法的结果并非精确的数学解。因此,晶体结构精修中最小二乘法拟合过程必须重复多轮,以达到位移 Δp_i 参数明显小于其标准偏差值(最好小于 1%)的程度。这时,精修就可以认为达到收敛 (converged)。如果未达到最小二乘拟合的收敛,必须进行进一步的 最小二乘精修。

用于最小二乘精修结构的矩阵阶数就是参与精修的参数数目。例如,对于一个在不对称单元中有 100 个非氢原子的结构,当所有原子参与各向异性精修时,矩阵的阶数将为 $100 \times 9 = 900$ 。这时,进行精修就需要求解这种大矩阵,对计算机的存储容量及计算速度的要求将是很高的。早期为了节约计算时间,经常使用对角

矩阵的方法,依次精修所有结构参数中的不同部分。不过,由于计算机的高速发展,目前已经可以方便地进行全矩阵精修(full-matrix refinement)。

6.1.2 结构精修的参数

参加最小二乘结构精修的参数,除了描述结构模型的参数之外,还有其他参数。通常包含在结构精修中的重要参数有^[3]:

① 原子坐标:在普通位置(general positions)时,每个原子共有三个参数(x, y, z)。当原子处于特殊位置(special positions)(即处于某种对称元素上)时,一个或多个参数需要强制性限制,参数量相应减少。

② 原子的位移参数(atomic displacement parameters):各向同性化时,每个原子只有一个 U 参数;各向异性化时,每个原子各有六个 U 参数。因此,对于一个各向异性化的原子,需要精修的坐标和位移参数共有9个。

③ 一个总标度因子(overall scale factor):这是将实验中获得的相对衍射强度数据校正为与理论计算得到的 $F(000)$ 一致的比例参数。

④ 其他可能参加精修的参数:有序结构中原子的位置占有率(site occupancy)不必参与精修,但无序结构中原子的位置占有率可能参与精修。如果晶体的消光效应(extinction)比较明显,则消光效应参数也应参加精修。非中心对称或手性空间群需要精修一个与绝对结构相关的Flack参数(参见6.4.5节)^[4]。如果是孪晶(twinning)结构,也需要增加一些参数。

氢原子的坐标及位移参数通常不参加精修,在结构精修过程中,氢原子往往被绑在与它共价键合的原子(称为母原子,parent atom)上,或者被固定在原有的坐标上。而其原子位移参数通常也是依据母原子的热振动程度(取三个方向的平均值),赋予比母原子的位移参数稍大一点(例如1.2倍或1.5倍)的各向同性原子位移参数。如果氢原子的坐标或位移参数作为变量参加最小二乘精修,将会增加精修参数。

6.1.3 基于 F_o 或 F_o^2 数据的精修

正如前面所提到的,进行精修可以用结构因子的误差函数,即

$$\Delta_1 = \sum (|F_o| - |F_c|)^2$$

或者用强度的误差函数,即 $\Delta_2 = \sum (F_o^2 - F_c^2)^2$,作为函数,求出 $\sum w\Delta^2$ 的最小值。以前,几乎所有精修都是基于 F_o ,即用 Δ_1 。问题是,对于衍射非常弱的数据,背景强度比峰值还大,导致了 F_c^2 出现负值(参见4.5节)。因此,这些 F_o 数据不能直接参与基于 F_o 的精修计算。为避免这种问题,通常为对于所有“不可观测衍射点”(unobserved)[如 $F_o^2 < \sigma(F_o^2)$]的 F_o 取一人为值[如 $F_o = \frac{1}{4}\sigma(F_o)$],因而它们可以

加入直接法的相角关系式,以及参加最小二乘精修。当然,这也就引入了系统误差。在精修过程中,使用所谓的“ σ -截止”方法,不让这些衍射强度非常弱的数据参加精修。但是,只采用较强的衍射数据[比如 $F_o^2 \geq 4\sigma(F_o^2)$],可能会丢掉一些有用的信息。

如果在精修时直接使用 F_o^2 的数据,结果通常会好得多^[3]。这时被最小化的是 $\sum w\Delta^2 = \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$ 。在这种情况下,包括 F_o^2 为负值的所有测量数据都参与精修。经验表明,对于只有少数弱点的数据,两种方法的结果基本相同。而对于整体衍射数据比较弱,或者弱衍射点比较多的数据,则基于 F_o^2 的精修将得到更精确的结果,其坐标参数的标准偏差比基于 F_o 精修的结果约小 10%~50%。而且基于 F_o^2 的精修得到的原子位移参数,以及键长、键角等数据在化学上更合理些。因此,现在更倾向于使用基于 F_o^2 的精修方法。常用的 SHELXL^[3] 或 SHELXTL 程序就采用这种精修方案。在报道晶体结构时,必须指明精修是基于 F_o^2 , 还是基于 F_o 。

除了这里提到的常用线性最小二乘法外,还有其他非线性的、基于“最大熵”的结构精修方法。这种方法在小分子结构精修中比较罕见,有关理论请参考其他文献,如《国际表》C 卷等^[5,6]。

6.2 权重方案与残差因子

6.2.1 权重方案

考虑到不同衍射点数据的测量误差并不一样,在结构精修中,有必要引入权重(weight) w 因子,对不同衍射点赋予不同的权重,让误差小的衍射点起更大的作用,以改善结构精修的结果。相应地,将最小化方程式采用方程式(6.5)。引起测量强度 F^2 和结构因子 F_o 误差的最主要因素是衍射实验中强度计数的统计误差 σ (见 4.5.2 节)。一般而言,弱衍射点强度的统计误差 σ 相对比强衍射点大一些。最简单的方案是,基于 F_o 的精修可以采用简单权重方案(weighting scheme),给每个衍射点赋予以下权重:

$$w = 1/\sigma^2 \quad (6.15)$$

事实上,不仅存在影响强度测量值的统计误差,还有一些系统误差,包括吸收效应(参见 4.6 节)和消光(extinction)(参见 6.4.7 节)等效应。这些效应,尤其是消光等效应可以十分明显地影响低衍射角度的强衍射点。对这些效应进行认真的校正当然是最好的方法。如果校正的效果不够理想,可以对这些低衍射角度的强衍射点赋予较低的权重,以改善精修的结果。

这时,可以采用以下权重方案:

$$w = 1/(\sigma^2 + kF_o^2) \quad (6.16)$$

其中参数 k 可以根据经验决定,其典型值为 0.001—0.02。它也可作为变量参数进行精修,在基于 F_o 的精修中,这种比较简单权重方案尤为重要。

还有更复杂的权重方案,含有更多可调节的参数。比如 SHELXL 程序所采用的方案为

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P] \quad \left[P = \frac{1}{3} \max(0, F_o^2) + \frac{2}{3} F_c^2 \right] \quad (6.17)$$

其中, a 和 b 为可改变参数。每次完成精修后,程序自动提供新的 a 和 b 参数的合适建议数值。通常,直接使用这些建议参数值就可以组成合理的权重方案。一般来说,这类权重方案只能在精修的最后阶段使用。

6.2.2 晶体学上的 R 值

为了说明结构模型与“真实”结构的差异,晶体学引入了所谓“残差因子”(residual factors)来评估。这些残差因子简称 R 因子。传统的 R_1 值定义为

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \Delta_1}{\sum_{hkl} |F_o|} = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (6.18)$$

该式乘以 100% 时,就是实验得到的结构因子与计算得到的结构因子之间平均偏差的百分数。不管是否基于 F_o 值进行精修,文献总要报道这个传统 R_1 因子(有时被简称为 R 因子)。必须注意,传统 R_1 值的计算只基于不加权重、且是部分数据[例如那些有 $|F_o| \geq 4\sigma(|F_o|)$],因此,它的值会明显小于加权重的残差值。加权的 R 值基于平方化的最小化函数,其变化也就比较灵敏地反映了结构模型的微小改变。由于精修可以基于 F_o 或 F_o^2 ,加权 R 值的定义也有不同,分别是 wR 和 wR_2 :

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \Delta_1^2}{\sum_{hkl} w F_o^2}} \quad (6.19)$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \Delta_2^2}{\sum_{hkl} w (F_o^2)^2}} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w (F_o^2)^2}} \quad (6.20)$$

不同程序作者对 R 因子的定义可能有所不同。在这本书里, R_1 和 wR 都基于 F_o , 而 wR_2 则基于 F_o^2 。

因为方程式(6.20)的各项均被乘方, wR_2 值通常是 wR 的 2~3 倍。 wR_2 值对结构模型的细小误差,诸如结构中的无序或氢原子的有无等,十分敏感。精修质

量的好坏还有另一个指标,即“拟合优度”(goodness-of-fit) S :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w\Delta^2}{m-n}} \quad (6.21)$$

式中, m 为衍射点数量, n 为参加精修的参数数量。如果权重方案合适、结构正确, S 值接近于 1。 S 值也称为 GOOF 值。

数据好的结构,一般可以精修到 wR_2 值小于 0.15, 而 wR 值和 R_1 值小于 0.05。通常情况下, R 值越小, 不仅说明所获得晶体结构是正确的, 而且也表明衍射数据的质量越高。当然, wR_2 值略高于 0.2 也能为一些杂志, 尤其是化学领域的杂志所接受。应当注意, wR 值和 R_1 值小并不说明晶体结构一定是正确的! 例如, 将 $P\bar{1}$ 空间群的晶体结构人为(或错误)地当成 $P1$ 的结构进行精修, 由于独立原子数增加, 参加精修的参数成倍增加, 可以得到更小的 wR 和 R_1 值。但是, 人为降低晶体对称所精修出来的晶体结构在晶体学上是错误的, 且分子的几何结构也会发生不合理的变形(参见 6.4.4 节)。

除了上述各种形式的 R 残差因子之外, 在衍射数据的还原与结构精修的过程中, 还有两个比较重要的“ R ”因子: R_{int} 和 R_{σ} 。 R_{int} 的数值由所有等效衍射点的平均差别计算出来。其定义为

$$R_{int} = \sum |F_o^2 - F_o^2(\text{mean})| / \sum [F_o^2] \quad (6.22)$$

一般计算程序在衍射数据还原与结构精修的过程中, 都会计算出 R_{int} 数值。由于 $F_o^2(\text{mean})$ 取等效衍射点的平均值, 因此等效衍射点之间差别的统计平均值与 R_{int} 值直接相关。也就是说, R_{int} 数值越小(例如达到 0.01~0.05), 表明等效衍射点的强度在实验误差范围内确实相等。相反, R_{int} 数值如果达到 0.1 左右, 表明等效衍射点的强度其实并不相等, 这时必须检查原因。引起 R_{int} 数值偏大的主要原因有:

- ① 衍射数据的精度不好, 比如数据整体太弱;
- ② 吸收校正没有做好, 导致在不同方向测量的等效衍射数据强度明显不相等;
- ③ 定错晶系(即劳埃群)。

由 R_{int} 的定义可以看到, 在衍射数据还原完成后或结构解析初期, 就应该检查 R_{int} 的数值。根据其数值, 考虑是否需要改善吸收校正和是否定错了晶系和空间群。

R_{σ} 则为衍射数据的背景强度 $\sigma(F_o^2)$ 之和与峰强度值之和的比值, 表示整套数据的平均噪/信比, 即

$$R_{\sigma} = \sum [\sigma(F_o^2)] / \sum [F_o^2] \quad (6.23)$$

一般计算程序在结构解析和精修过程中, 将计算出 R_{σ} 的数值。显然, 它是

衍射数据整体质量的一种反映。如果 R_{sigma} 值大于 0.1, 则可能是数据太弱, 最好选用质量好、较大的晶体重新收集衍射数据, 也可能是衍射数据的处理有错。

6.3 精修技巧

6.3.1 初期的精修策略

一旦直接法或帕特森法等定出了基本正确的结构模型, 进行差值傅里叶合成之前, 可以先用最小二乘法对原子坐标和各向同性位移参数等进行几轮精修, 以改善原子的坐标等参数。通过检查 R 因子的变化情况, 决定是否进行下一步精修。一般来说, 当传统 R_1 值小于 0.4 (wR_2 值在 0.5~0.7 的范围内) 时, 差值傅里叶合成将很有用。初期的精修中, 原子应该采用各向同性位移参数 U 。对于重原子, U 值可以取值 $0.01 \times 10^4 \text{ pm}^2$ (即 0.01 \AA^2); 对于 C、N 和 O 原子则为 $0.05 \times 10^4 \text{ pm}^2$ (0.05 \AA^2)。根据精修后的 U 值大小, 可以从差值傅里叶图看出原子是否定错类型或根本就不存在。如果在所精修的原子并非真实存在, 则 U 值及其偏差会随着精修进程急剧增大, 以达到降低该位置电子密度的目的。如果 U 值只是稍微变大, 则该位置可能是一个较轻的原子 (如 C 替代 N)。相反, 如果 U 值过低, 则该位置可能为一较重的原子 (如 N, O 替代 C, 等等)。另外, 如果模型中存在几个假原子, 可能导致正确的原子有小或负的 U 值。另一方面, 为了确定是否还有未被发现的非氢原子, 每次最小二乘拟合之后, 应该进行差值傅里叶合成, 以考察是否有明显 (例如大于 $1 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$, 即 1 e \AA^{-3}) 的电子密度残余峰。

6.3.2 模型结构的完成

在几轮差值傅里叶合成和最小二乘精修之后, 结构解析基本完成, wR_2 值可能在 0.3 附近, 而 R_1 值小于 0.15。这时, 除了诸如 Li 和 B 等非常轻的原子之外, 可以对非氢原子 (non-hydrogen atoms) 的位移参数进行各向异性化。对于较大的结构, 位移参数 U 值的各向异性化过程可以从重原子开始, 分步进行。许多计算机程序能自动将各向同性的 U 值转变成各向异性的值。这时候, 可以进行加权, 或检查原来的加权方案是否合适。当精修到达一定的精度以后, 就可以利用差值傅里叶图寻找氢原子。一般而言, 用一套好的数据精修出正确的结构之后, wR_2 值可以小于 0.15, 而 R_1 值则小于 0.05。当然, 稍大一些的 R_1 或 wR_2 值并不一定说明所得结构数据不能被接受。如果该结构的科学意义较大, R_1 或 wR_2 值大一些的结果仍可能发表 (参见 9.7 节)。不管如何, 结构精修的结果必须严格检查, 以确保最终得到的结构在化学上是合理的, 并与已知的物理性质相吻合。

6.3.3 氢原子的确定

氢原子不一定能从差值傅里叶图上找到。这取决于数据的质量, 是否存在重

原子以及各原子热运动的程度等情况。单个氢原子的散射能力非常弱,但是在一些情况下,它们可能占全部电子密度的 10%~20%,特别是存在诸如特丁基($-\text{CMe}_3$),三甲基硅烷基($-\text{SiMe}_3$)之类的有机基团时。这时,氢原子的贡献就不可以忽视。氢原子应该包含在结构模型中,否则,将影响整个结构解析结果的精确度。

获得最佳差值傅里叶图的关键是通过实验得到高精度的衍射数据,并进行各种必需的校正,如吸收校正和消光校正等等,以及模型的精确程度。这些校正对于低角度的衍射点影响很大。由于氢原子的散射能力很弱,且随衍射角度的增大而明显降低,因此,低角度衍射数据包含了大部分的氢键信息。上述校正对氢原子坐标的确定尤为重要。从差值傅里叶图上找氢原子往往要分步完成,即在完成对非氢原子的各向异性位移参数精修之后,一般可以找到部分氢原子,如第五章图 5.3 中化合物 $[\text{Cu}_2(\text{ophen})_2]$ 的差值傅里叶合成电子密度图所示。将这些氢原子与其他非氢原子一起,进行几轮最小二乘精修,往往可以从再次精修之后得到的差值傅里叶图获得更多的氢原子坐标。反复几次,才能找齐全部氢原子。

有时氢原子无法从差值傅里叶图定位。这时,可以根据结构化学的知识(主要是原子杂化轨道理论),直接进行理论加氢。在精修中,氢原子将被相对固定在其母原子(parent atom,如 C)上,随母原子的移动而移动,即骑(riding)在母原子上。氢原子与其母原子的距离可以利用程序的预设值,常用的氢键键长如下: $\text{C}-\text{H}=96\text{pm}(0.96\text{Å})$, $\text{N}-\text{H}=90\text{pm}(0.90\text{Å})$, $\text{O}-\text{H}=80\sim 85\text{pm}(0.8\sim 0.85\text{Å})$ 。如果在差值傅里叶图中找不到结晶水分子(或铵离子)等的氢原子,则只能根据氧(或氮)原子为 sp^3 杂化和可能存在氢键的方向来估计氢原子的位置。

通常,只有在衍射数据质量较高,且衍射点数与参数比例很高(如大于 10:1)的情况下,才对氢原子的坐标及其位移参数进行精修,其中位移参数只进行各向同性的精修。

6.3.4 受限制的精修

在一些结构中,个别独立原子(例如无序原子)的微小位移对结构因子数值没什么明显影响,对 R 值的最小化也没什么大影响。这些原子参数经过修正几轮后,就可能变得不稳定,胡乱漂动,给出化学上不合理的键长或角度。导致这种结构精修不稳定的原因通常是存在无序基团。无序基团往往是溶剂分子和分立的反离子,它们与晶体中其他部分只存在很弱、且方向性不明显的相互作用,或者是某些基团在晶体中存在两种(或更多种)可能的构象,部分原子按统计分布在两个(或多个)不同的位置上。在这些情况下,由于它们平均分布在整个结构中,有明显的相关性,因此有关参数不能独立精修。否则,会导致最小二乘计算不收敛。这时,需要运用分子几何的知识对无序基团进行所谓的“强制性精修”(constrained re-

精修为碳原子, R 因子会比较明显高于正确的结果。而其位移参数却会比同类原子或者正确指认原子明显偏低。因此, 纠正了原子指认错误之后, 可以显著降低 R 因子, 并获得更为合理的原子位移参数。不过, 当衍射数据较差时, 仅靠 R 因子的变化来选择原子种类就会非常困难。此时, 只能利用其他方法得到的证据, 以及化合物中化学键的连接方式来确定结构。

对于金属离子的指认, 难度可能会大一些。不同的金属离子可以形成十分相似的配位结构(包括配位键键长与键角)。另外, 周期表中原子序数较大的相邻金属原子对 X 射线的散射能力的差别很小。这时, 一定要知道晶体中确实金属的种类, 才能正确指认。

经验表明, 如果晶体结构分析出现一个完全出乎意料的化合物结构, 千万要冷静。渴望发现令人兴奋的结果, 可能导致忽视结构解析中的错误, 最终可能成为笑柄。曾经有人报道了“令人惊奇”的结构“ $[\text{ClF}_6]^+[\text{CuF}_4]^-$ ”(精修到 $R_1 = 0.07$), 随后却被他人证明这个化合物根本就是再普通不过的“ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}[\text{SiF}_6]^{2-}$ ”^[7]。事实上, 用 Cl 取代 Si 或用 F 取代 O 可以观察到这些原子的位移参数升高 2~3 倍, 而且变得更加合理。因此, 完全可以区分这两种结构。导致发现上述错误的线索是化合物的磁性和颜色。这个故事的教训是, 当碰到一个非同寻常的结构时, 要认真检查有关原子的位移参数, 以及晶体的物理化学性质是否与结构吻合。

6.4.2 原子位移参数

不合理的原子位移参数的出现, 经常是结构模型错误的一个信号。因此, 原子的位移参数, 即热振动椭球的形状往往可以用来判断晶体结构的正确性, 而且其灵敏度甚至比 R 因子或标准偏差更高。下面是造成不正常原子位移参数的可能原因:

① 原子位移椭球的取向出现平行现象, 暗示晶体可能具有各向异性(比如晶体呈片状)、吸收系数大且吸收校正没有做好。

② 原子位移参数非常小或负数暗示更重的原子占据这个位置, 即原子的指认出错。

③ 原子的位移参数很大, 暗示更轻的原子(甚至没有原子)占据这个位置, 或者由于无序, 该位置仅被原子部分占据。

④ 原子的位移参数在物理上不合理, 比如椭球的形状像一个盘子或长条形, 或者根本没有体积(非正定义, 即 non-positive definite), 暗示衍射数据差, 衍射数据与参数比不够。这时, 对所有非氢原子进行各向异性精修是不合理的, 应将部分原子进行各向同性精修。这种现象还经常发生在试图用分裂原子模型精修无序基团的过程中。当这个无序基团中部分原子非常接近时, 其参数具有很高的相关性, 原子位移参数对此特别敏感。在这种情况下, 可以让相似化学环境的原子取相同

倒反中心时,基团就有两种不同取向,形成所谓两重无序(two-fold disorder)。这种无序并非由于定高了空间群的对称性。当两种不同取向的原子对相距大于80pm(0.8Å)时,在差值傅里叶图上大致可以分辨出两个独立峰。这时,两个原子可以各自精修,原子占有率的和必须为1。如果两个原子的坐标非常接近,电子云密度将严重重叠,形成香蕉状电子密度峰。精修时有关参数会严重相关(correlated),特别是原子位移参数,无法独立进行精修。在这种情况下,可以将每对原子的位移参数限制为等同,只精修各自的原子坐标,随后反过来,固定原子坐标,分别精修两个原子的位移参数。事实上,大多数情况下,最初的差值傅里叶图仅显示一个最大值,在精修的后期,热振动椭球越来越趋向香蕉状。当椭球的主轴(即任一个 U_{ij} 值)超出 $0.2 \times 10^4 \text{ pm}^2$ (0.2 \AA^2),就要考虑将这个原子分裂为两个原子,进行进一步的结构精修。适当的几何限制,可以使精修结果变得合理,尤其是基团的键长、键角和热振动椭球的形状,如图6.1所示。

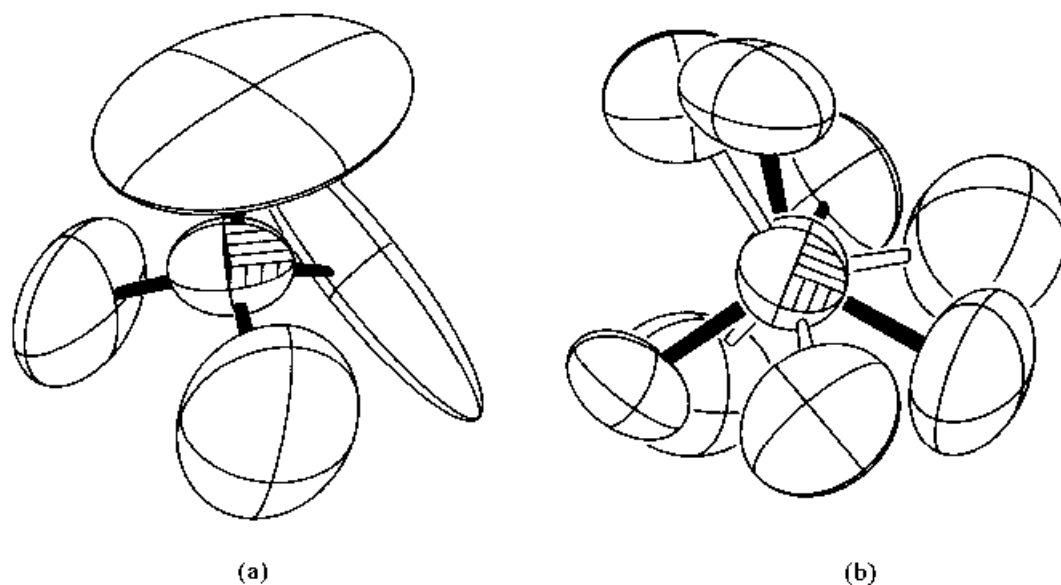


图 6.1 未经处理的典型无序 ClO_4^- 基团结构(a)和按两重无序精修的结果(b)
(图中椭球的概率均取 30%)

通常,这些无序基团的理想几何都是已知的。部分常见无序有机、无机离子基团的数据列于表 6.1,这些数据主要来自文献[8, 9]。这些已知的几何数据,可以用于精修过程中对无序基团进行必要的几何限制,如将 ClO_4^- 的 Cl—O 和 O...O 距离分别限制在 $(140 \pm 2) \text{ pm}$ [$(1.40 \pm 0.02) \text{ \AA}$] 和 $(232 \pm 2) \text{ pm}$ [$(2.32 \pm 0.02) \text{ \AA}$] 之内,保证该基团在精修之后的几何是合理的,最后才让无序原子的位移参数变为各向异性,参加结构精修(参见 10.8 节)。如果无序程度十分严重,可以在这些无序原子的位移参数各向异性精修过程中,增加限制过度的各向异性参数,以免精修结果变差。例如,在 SHELXL 或 SHELXTL 程序中,可以使用 ISOR 指令^[3]。如

的空间群。如果经验不足,则可以利用现成的程序来确认正确的空间群,或者寻求有经验的同行的帮助。统计表明,非中心对称晶体出现的几率远远小于中心对称的几率!除非化合物本身有手性,而且稳定(在结晶等相关过程中不发生绝对构型的变化),否则对属于非中心对称空间群的晶体结构必须认真核查。

错误选择非中心对称空间群的原因往往是用中心对称的空间群解不出结构。例如,绝大部分属于三斜晶系的晶体有对称中心,属于 $P\bar{1}$ 。有时候,尽管正确选择了空间群 $P\bar{1}$,在用直接法解析结构时,由于没能正确固定原点,无法解析结构。通常,将空间群人为地改为 $P1$,往往能顺利解出结构。如前所述,每一个在 $P1$ 空间群解析的结构,必须认真检查是否存在一个倒反中心。只要仔细观察,从结构图中往往可以看出,所有由被忽略的对称性相关联的原子成对出现,这些原子对坐标连线的中点处于或十分接近于同一点(x, y, z)。这时,只要将所有原子的坐标参数分别减去(x, y, z),就把结构模型的倒反中心移到晶体坐标系的原点,只保留每对原子中的一个原子,就可以在正确的 $P\bar{1}$ 空间群进行结构精修。这一工作,使用 LEPAGE^[10] 和 PLATON^[11] 等程序可以方便地发现有关错误并获得正确的空间群。

值得指出的是,将中心对称空间群的结构错误地定为非中心对称空间群的情况经常出现在文献报道之中^[12,13],当然也有将非中心对称晶体的空间群对称性定低的情况^[14],或者将较高对称性的中心对称空间群错定为低对称性的中心对称空间群情况^[15,16]。阅读这些文献,对避免空间群的错误指认将会有明显的帮助。

表 6.3 最容易定错的空间群及相应的正确空间群

指认错误的空间群	正确的中心对称空间群
$P1$ (no. 1)	$P\bar{1}$ (no. 2)
$P\bar{1}$ (no. 2)	$C2/c$ (no. 15)
$P2_1$ (no. 4)	$P2_1/c$ (no. 14)
$C2$ (no. 5)	$C2/c$ (no. 15), $Fddd$ (no. 43), $R\bar{3}c$ (no. 167)
Cc (no. 9)	$C2/c$ (no. 15), $Fddd$ (no. 43), $R\bar{3}c$ (no. 167)
Pc (no. 7)	$P2_1/c$ (no. 14)
$C2/m$ (no. 12)	$R\bar{3}m$ (no. 166)
$C2/c$ (no. 15)	$R\bar{3}c$ (no. 167)
$Pba2$ (no. 32)	$Pbam$ (no. 55)
$Pna2_1$ (no. 33)	$Pnam \rightarrow Pnma$ (no. 62)
$Ama2$ (no. 40)	$Amam \rightarrow Cmc$ (no. 63)

注:箭头前后空间群实际上为同一空间群,前者为非标准设置,后者为非标准设置。

将较高对称性的中心对称空间群错定为低对称性的中心对称空间群时,可能将劳埃群也定低了,例如 $C2/c$ 被错定为 $P\bar{1}$, $Fddd$ 被错定为 $C2$ 等。这时,也会出现中心对称空间群的结构错误地定为非中心对称空间群的情况类似的分子几何畸

变等现象。仔细分析独立区中分子的对称性、晶胞数据和消光规律等,往往可以发现这种错误并获得正确的空间群。不过,更简便的方法还是用 LEPAGE^[10] 和 PLATON^[11] 等程序。然后就可以用正确的空间群重新解析晶体结构(参见 5.5.1 节)。表 6.3 给出了常见的容易出现错误选择的非中心对称空间群及其相应的中心对称空间群。

总之,对称性定低的一个明显特点是,晶胞不对称单位中有两个或两个以上的分子,或者对称性可能相关的分子片段。因此,发现这种原子成对出现的情况,就必须仔细检查空间群的对称性是否定低了。

6.4.5 反常散射与绝对结构

1. 反常散射

具有非中心对称和手性的分子,可以结晶形成具有非中心对称和手性空间群的晶体。这时,晶体中各个分子片段(或基团)的不同取向相应于不同的绝对结构(absolute structure)。作为一个晶体学概念,绝对结构指的是经物理方法确认的非中心对称晶体中原子在空间排布,这种原子在空间排布必须用晶胞参数、空间群以及所有原子坐标描述。而作为一个立体化学的概念,绝对构型(absolute configuration)指的是经物理方法确认的手性分子或基团在空间排布,这种空间排布可以用立体化学的方法加以描述^[17]。确定晶体的绝对结构,实际上就是确定晶体中各个基团相对于晶轴的取向。因此,确定了晶体的绝对结构,也就可以确定晶体中手性分子的绝对构型。

根据晶体学的原理,所有非中心对称晶体的绝对结构都能够被确定。4.3.3 节介绍了 Friedel 定律,即 $|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$ (公式 4.1)。但是, Friedel 定律基于并不完全准确的假定:当原子上的电子被看成自由电子时,对 X 射线的散射因子为 f_0 , 散射波与入射波的相角差为固定值(π)。然而,不同原子对电子的束缚能力有所不同,导致核外电子的散射能力与自由电子的散射能力有所不同,散射相角也发生一定的漂移。这种现象与 X 射线的波长有关,称为反常散射(anomalous scattering)。因此对于每个原子的实际散射因子 f 的数学表达式还要加上一个虚数项 $i\Delta f''$ 以及实数项 $\Delta f'$ (参见公式 6.24)。有关 $i\Delta f''$ 和 $\Delta f'$ 的数值,可以从文献中找到^[5]。

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'' \quad (6.24)$$

对于中心对称(centrosymmetric)结构,反常散射效应相互抵消,因此能严格满足 Friedel 定律。非中心对称(non-centrosymmetric)晶体的反常散射效应不能互相抵消,因此衍射强度不严格服从 Friedel 定律,即 $|F_{hkl}| \neq |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$, 两者之间的差异虽然细微,却十分明显并有规律。由于不同绝对结构的反常散射效应有一定的区别,相应的 Friedel 衍射对的强度也有区别。在结构解析初期,绝对结构往往

是任意选定的。在结构精修的最后阶段,绝对结构的改变可能引起 R 因子等指标的改变。因此,应该仔细比较两种绝对结构的精修结果。确定绝对结构的方法参见下节。

2. 手性和极性空间群

非中心对称(non-centrosymmetric)空间群也即极性(polar)空间群,指的是不含对称中心的空间群,常见的例子有 $Pna2_1, C2, P2_1$ 等。手性空间群不仅不含对称中心,而且不含镜面和滑移面。比较重要和常见手性空间群有 $P2_12_12_1, P2_1, P1, C2$ 和 $C222_1$ 等。如前所述,遇到手性(chiral)和极性空间群应该十分谨慎,尽可能排除空间群的错误指认(参见表 3.4)。

结构解析的初期,非心空间群或手性空间群的晶轴取向通常是人为指定的,在结构精修的后期必须检查并选择绝对结构相对于晶轴的取向。对于手性空间群,可以通过倒反原子坐标来获得相应的对映体结构。在非心空间群中,如果沿着一个轴的方向进行倒反,也可以导出相反的绝对结构。但是,如果含 $3_1, 4_1, 6_1$ 等螺旋轴,螺旋轴也必须倒反,才能给出相应光学异构的空间群。例如, $P3_1$ 应变为 $P3_2, P4_1$ 应变为 $P4_3$ 等,反之亦然。倒反螺旋轴的具体方法参见 10.5.4 节。

在实际工作中,分析质量优良、含有比较重原子的晶体衍射数据,且包含一定数量的 Friedel 对衍射数据,就可能确定晶体的绝对结构。对于 MoK_α 衍射数据,要求晶体中含有磷或更重的原子;对于 CuK_α 衍射数据,只要含氧或更重的原子,就可以确定其绝对构型。对于 MoK_α 衍射数据,如果结构中只含有碳、氮和氧等轻原子,绝对结构翻转时, R 因子的差别通常只有 0.001 或更小。如果有磷或更重的原子时,翻转绝对结构可以引起 R 因子较明显的变化,从而可以区分绝对结构。出现更重的原子时, R 因子的差别可以大至 0.03。小的 R 因子对应于正确的绝对结构。因此,在有比较重原子存在的情况下,一定要检查翻转绝对结构所引起 R 因子的变化,尤其是加权 wR_2 因子的差别。假如差别足够明显,即使在不测量 Friedel 对的情况下也可以确定含有比较重原子的晶体的绝对结构。

在绝对结构可以清楚区分的情况下,使用错误的绝对结构进行精修将导致原子参数、键长和键角等的系统误差。为了获得准确的分子的几何数值,正确确定绝对结构是非常重要的。

目前,一般可以用 Flack 提出的方法来确定绝对结构^[4]。例如 SHELXL 程序就采用这一方法。该法在结构精修过程中,加入一个参数 x ,被称为 Flack 参数。

$$|F_{hkl,x}|^2 = (1-x)|F_{hkl}|^2 + x|F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \quad (6.25)$$

式中, $|F_{hkl,x}|$ 表示参数为 x 时衍射点 (hkl) 结构振幅 $|F_{hkl}|$ 的计算值,而 $|F_{hkl}|$ 和 $|F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$ 则分别为衍射点对 (hkl) 和 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 结构振幅的实验值。如果晶体为中心对称, $|F_{hkl}|^2$ 和 $|F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|^2$ 在实验误差范围内应该相等,这时, x 可以为任意值。但是,

对于非中心对称结构,且其中有反常散射效应比较明显的原子(即比较重的原子,如磷、氯等)时, $|F_{hkl}|^2$ 和 $|F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|^2$ 不相等。如果精修的结果中, x 等于或非常接近于 0, 且标准偏差很小时, 表示此绝对结构是正确的; 相反, x 等于或非常接近于 1, 且标准偏差很小则表示此绝对结构是错误的, 其倒反结构才是正确的。因此, 对于 x 等于或非常接近于 1 的情况, 必须翻转结构, 再进行结构精修。

事实上, 方程式(6.25)可以表示一个孪晶结构中, 有 $100(1-x)\%$ 的对映体组分处于当前的坐标位置上, 有 $100x\%$ 的另一对映体组分与前者具有中心对称关系。因此, 如果 x 介于 0 和 1 之间, 其标准偏差也较小, 就表示该晶体可能为倒反孪晶(inversion twinning, 也叫外消旋孪晶, 即 racemic twinning)。 x 等于 0.5 表示两种异构体的比率为 1:1, 应该用孪晶模型进行精修(参见 6.4.6 节)。

确定对映体绝对结构的另一种方法是采用 η 参数^[18]。当精修到 +1 和 -1 时, 绝对结构分别为正确和错误。

6.4.6 孪晶

与正常单晶相比, 孪晶(twinning)给晶体结构测定增加了额外的困难。所谓孪晶, 就是一个晶体中, 同时存在两个(或更多)点阵结构相同的晶畴, 这些晶畴取向不同或互为镜像。所谓晶畴(crystal domain), 是指晶体中由同一点阵结构贯穿的区域。当晶胞参数符合一定的特征, 例如, 单斜晶系中 β 角接近 90° , 或者 a 和 c 轴长接近, 结晶时容易出现晶胞“错误”连接的情况, 从而产生孪晶现象。

孪晶的衍射花样由孪晶中不同晶畴的衍射花样叠加而成。为了解析孪晶的衍射图像, 必须找出规律, 包括各个晶畴的晶轴取向之间的数学关系(3×3 矩阵)和各个晶畴相应的衍射指标。然后, 对于两重孪晶的情况, 可以利用以下公式进行结构精修:

$$(F_o^2)_{\text{twin}} = k_1(F_o^2)_1 + k_2(F_o^2)_2 \quad (6.26)$$

其中 k 为晶畴在晶体中占据的份量, 即标度因子, $k_2 = 1 - k_1$ 。如果是更多重孪晶的情况, 可以对方程式(6.26)进行适当的扩展。这样, 晶畴在晶体中所占的份量 k 就可以作为参数, 参加结构精修。一些程序可以精修孪晶结构, 如 SHELXL^[3] 和 CRYSTAL^[19]。

1. 非缺面对称孪晶

最常见的孪晶是所谓非缺面对称孪晶(non-merohedral twinning)。这时, 孪生的两种(或两种以上)晶格不互相重叠, 因而倒易晶格不重叠, 衍射点也基本不重叠。由于两套衍射点基本分开, 比较容易发现孪晶规律, 并基本能够测量两套分别相应于两个晶畴的衍射点数据, 从而比较容易解析并精修结构。利用照相法和面探衍射仪较易确认这种孪晶现象。但是, 出现非缺面对称孪晶现象可能导致晶胞

参数测定和指标化两方面的困难。要么导致将晶轴定得过长,出现假系统消光现象。这是因为,程序通常要将所有收集到的衍射点归纳到一个统一的倒易点阵之中。要么根本推算不出晶胞。正确的晶胞参数等数据,可以使用特别的专用软件,如面探衍射仪厂家配备的程序或 DIRAX^[20],分离出其中的一套衍射点。这样,就可以成功进行指标化,并通过对两套衍射点中几个强衍射点的比较,得出标度因子 k (即孪晶晶畴在晶体中所占的比例),然后进行结构解析和精修(参见 9.8 节)。

2. 倒反孪晶

对于非心空间群的晶体,可能出现采用两种相反的绝对结构模型进行精修得到的 wR_2 因子之间差别很小, Flack 参数 x 接近于 0.5, 且标准偏差很小的情况(参见 6.4.5 节)。这种现象可以用倒反孪晶来解释,即晶体中同时含有两种晶畴,一种晶畴具有某种绝对结构而另一种晶畴具有相反的绝对结构,这两种晶畴按共同的晶轴,向相反的方向生长并连接。一个典型的例子发生在具有 $P2_1$ 空间群的单斜晶体,在孪晶区具有镜面的对称性。因此,两种光学异构的结构都出现。对于任何非心的空间群,只要以原点为起点,反转晶轴,就会出现这种倒反孪晶的现象。

具有倒反孪晶现象的晶体衍射花样并没有明显的孪晶信息。在没有反常散射的情况下,倒反孪晶现象是不可观察的,也不影响结构的解析。只有存在明显的反常效应才能观察到倒反孪晶现象,这时,可以用 Flack 参数 x 来确定两种绝对结构的比率。对于倒反孪晶,结构精修过程中 x 必定介于 0 和 1 之间; x 等于 0.5 且其标准偏差较小表示两种结构的比率为 1:1,应该用孪晶模型进行结构精修。如果不考虑倒反孪晶的效应,可能造成结构数据的误差。

6.4.7 消光效应

当低角度的衍射和强衍射出现系统的 $|F_o| < |F_c|$ 情况时,最后阶段的精修就必须考虑消光效应(extinction)。消光效应可以分为初级消光效应和次级消光效应。晶体质量较高的情况下,消光效应的校正尤为重要。在普通的晶体衍射实验中,这两种效应不易区分。因此,通常采用一个经验校正因子 ϵ 来校正 $|F_c|$ 数值,该值与其他参数一起被精修。例如, SHELXL 程序^[3]采用如下经验校正方程:

$$F_c(\text{corrected}) = \frac{F_c}{(1 + \epsilon F_c^2 \lambda^3 / \sin 2\theta)^{1/4}} \quad (6.27)$$

这里 λ 是 X 射线的波长, θ 是散射角。

相对于 MoK_α 射线, CuK_α 射线衍射数据的消光校正更为重要,因为 CuK_α 射线的散射比例更大,消光效应也就更加强烈。

第七章 晶体结构的表达

X 射线单晶结构从物理学理论与实验出发,经过数学计算,获得了晶体结构与分子几何,甚至价键的电子密度等数据,为化学工作者提供了大量有意义的信息。它们包括晶胞参数、晶体密度、键长、键角、构象、氢键和分子之间的堆积作用等数据,聚合配合物和无机化合物的配位多面体连接方式,以及电子密度等有用信息。单晶结构分析通过立体几何关系(即晶胞中原子的坐标),将化学、物理学和材料科学联系起来。也就是说,晶体学是研究原子之间相互作用——成键作用和分子结构,超分子弱作用——氢键、 π - π 堆积作用、范德华作用等的重要手段。充分利用单晶 X 射线结构分析的结果,是化学工作者最感兴趣的问题,也是本章要集中讨论的问题。

7.1 晶胞参数与分子式

晶体衍射测量过程中,首先得到的总是晶胞参数。这是晶体的最基本信息。在 3.3.4 节已经指出,晶胞中分子或化合物计量式的数量 Z 、相对分子质量(式量) M_r 、晶胞体积 V 、晶体密度 d_c 以及阿伏伽德罗常数 N_A 之间存在如下关系:

$$d_c = \frac{M_r \cdot Z}{V \cdot N_A} \quad \text{或} \quad Z = \frac{V d_c}{1.6604 M_r} \quad (7.1)$$

显然,只要知道了 M_r ,就可以根据晶胞参数计算出用 X 射线衍射法测定的该晶体密度 d_c 。必须指出,由于晶体点阵的数学原理, Z 值必为一个整数。如果已利用其他的简单物理方法测定晶体的密度,就可以根据相对分子质量(式量) M_r 计算 Z 值。实际上,通过参照已知的类似化合物,晶体的密度根据其成分往往可以估计出大致的数值范围。这样,也就可以估计出作为整数的 Z 值。有了 Z 值,就可以进一步估计出晶胞中原子的数量。这些信息对结构解析是有一定帮助的。

7.2 分子几何

7.2.1 键长与键角

单晶 X 射线结构分析中获得的最主要参数是晶胞中原子的坐标。晶体学中通常以分数坐标(fractional coordinates)来表示,即 x 、 y 和 z 坐标分别以晶胞参数 a 、 b 和 c 作为单位。有了原子坐标的数值,就可以利用立体几何的原理,计算出各

献^[1,2]。同时,也可以用一个粗略方法从原子坐标的标准偏差估算出键长标准偏差。方法是,先把各个原子的各向异性坐标偏差转化为各向同性偏差,即令 $\sigma_1 = (\sigma_x^2 a^2 + \sigma_y^2 b^2 + \sigma_z^2 c^2)^{1/2}$, 这时,原子 1 和原子 2 之间键长偏差为 $\sigma_0 = (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2}$ 。当程序不给出非键距离的标准偏差时,可以采用上述估算方法进行人工计算,得出所需非键距离的标准偏差。

不过,处于特殊位置的原子,其坐标受到一定的限制,不能自由移动。这时,不能自由移动的坐标分量的标准偏差直接来源于晶胞参数的标准偏差。

对于数据质量优良的情况,如果两个原子均为 C, N 或 O 的话,键长的标准偏差一般在 0.2~0.4pm(0.002~0.004Å)之间,键角的标准偏差一般在 0.1°~0.4° 之间。与重原子相关的键长、键角的标准偏差一般比轻原子的相应偏差更小。

7.2.2 键长与原子半径

迄今很多化合物的晶体结构已经用单晶 X 射线结构分析方法测定。这些化合物可以是无机化合物、有机化合物,也可以是金属配合物或有机金属化合物,甚至可以是无机-有机杂化材料等等。但是,化合物中分子内键合作用只有几种:共价键、离子键、配位键、金属-金属键和分子内氢键。而分子之间的作用主要有:氢键、金属-金属间的弱作用、芳香环间 π - π 堆积作用、范德华(van der Waals)作用等,这些分子间的作用成为超分子作用的主要因素。所有这些键合(bonding)或分子间的作用(intermolecular interactions),均与原子间的距离有关。不同类型原子之间的键长有一定的数值范围,例如,C—C 单键键长约 153pm(1.53Å),C=C 双键键长一般为 138pm(1.38Å),而 C≡C 叁键键长约 120pm(1.20Å)。简单地说,原子之间键合的有效距离范围,可以根据键合性质来决定,应该参考相关成键类型的原子或离子半径数值。对于共价键,要参考两个原子的共价键半径之和。类似地,离子键、配位键应该分别参考相关金属离子和配位原子的离子半径,金属-金属键或金属-金属间的弱作用则应与相关金属单质中金属之间的距离作比较。

计算机程序虽然已经很先进,但毕竟比较机械化。程序会根据原子的半径以及设定一个宽容度(例如原子半径之和加上一个常数 50pm,即 0.5Å),自动判断任意两个原子之间是否成键。如果距离小于原子半径和加上 50pm,就认为这两个原子成键;反之,则不成键。对于纯有机化合物,这种设置的确没有问题。但是,金属配合物等的结构千变万化,程序的自动连键也就可能出现问題,尤其是涉及弱配位键、弱金属-金属作用和弱氢键等情况。比如,Cu(II) 原子与配体氧原子在四方锥构型的轴向位置形成弱配位键时,如果 Cu—O 的距离大于 250pm(2.5Å),程序很可能不认为成弱键,从而不自动将这两个原子连接起来,也不自动计算该弱键的

键长和相关的键角数据。事实上,有文献报道,Cu—O 的距离长达 280pm(2.8Å) 仍然有一定的弱成键作用^[3]。相反,在不少无机化合物和多核(或聚合)配合物中,金属原子与金属原子之间在没有明显的成键作用时,一些程序中键长由于上述设定,自动认为是成键的。因此,必须充分了解与所研究对象相关的键长数据等信息,人工进行判断,并修改程序的相关计算参数,以计算某些必要的数据。

文献[4, 5]分别总结了大量有机物和金属配合物(包括金属有机化合物)中原子之间键合距离的统计数据,很有参考价值。表 7.1 和表 7.2 中的有机基团键长和代表性配位键长数据参考了文献^[2, 4, 5]报道的数据。有关金属离子之间弱成键作用的粗略判断,可以根据它们之间的距离是否小于或大约等于两个金属原子的半径和,一些金属原子半径的数据在相关文献^[6]中有报道。如果有弱金属-金属作用的话,金属-金属距离必须明显小于其范德华半径之和。

表 7.1 一些常见有机基团中的键长(10² pm, 即 Å)

键型	连接基团或基团类型	键长	键型	连接基团或基团类型	键长
C—C		1.53	Se—C		1.90~1.93
	C—C(=C)	1.51	Si—C		1.85~1.88
	C—C(≡C)	1.47	Te—C		2.1~2.2
C=C		1.32	N≈N	N ₂ 中 N≈N	1.22~1.30
	共轭/芳香环	1.38			1.13~1.22
C≡C	孤立	1.18~1.20	(C)NO ₂		1.21~1.22
C—N		1.47~1.50	O—O	超氧基团	1.47
C=N	共轭	1.34~1.38	P—N		1.65~1.69
C≡N		1.14~1.16	P=N		1.57~1.60
C—O(H)		1.41~1.44	S—N		1.60~1.64
	羧酸根/酯	1.30	S=N		1.55
C—O(—C)		1.42~1.46	Si—N		1.75
(C=)C—O		1.30~1.39	P—O		1.56~1.68
C=O		1.19~1.23	P=O		1.45~1.50
	羧酸根	1.21~1.23	S—O		1.58
Br—C		1.87~1.96	S=O		1.42~1.48
Cl—C		1.72~1.85	Si—O		1.63~1.65
F—C		1.32~1.43	S=S		1.90~2.07
I—C		2.13	S—N		1.60~1.64
P—C		1.80	S=N		1.55
S—C		1.82			

表 7.2 一些代表性金属—配体的配位键键长(10^2 pm, 即 Å)

配位键	配位数	键长	配位键	配位数	键长
M- NH ₃			M- PPh ₃		
Cr(Ⅲ)-N	6	2.06	V-P		~2.48
Ru(Ⅱ)-N	6	2.13	Cr-P		2.32
Co(Ⅲ)-N	6	1.96	Mn-P		2.30
Ru(Ⅲ)-N	6	2.11	Co-P		2.21
Ni(Ⅱ)-N	4,6	2.07	Ni-P		2.21
Rh(Ⅲ)-N	6	2.12	Cu-P		2.26
Cu(Ⅱ)-N	4,6	1.99	Ru-P		2.37
M-O ₂ CR			Rh-P		2.32
Ti(Ⅵ)-O	6	2.00	Ag-P		2.41
Cr(Ⅲ)-O	6	1.96	Cd-P		2.65
Mn(Ⅱ)-O	6	2.16	Ir-P		2.34
Co(Ⅱ)-O	4	1.94	Pt-P		2.30
Co(Ⅱ)-O	6	2.09	M-SR		
Fe(Ⅲ)-O	6	2.05	V-S		2.42
Ni(Ⅱ)-O	6	2.06	Cr-S		2.34
Cu(Ⅱ)-O	4	1.95	Mn-S		2.34
Cu(Ⅱ)-O	5,6	1.99, 2.34	Co-S		2.25~2.30
Cd(Ⅱ)-O	6,7	2.36	Ni-S		2.19
Zn(Ⅱ)-O	4	1.95	Cu-S		2.28
	5	2.02	Ru-S		2.40
	6	2.07	Rh-S		2.36
Ru(Ⅱ)-O	6	2.09	Ag-S		2.50
Rh(Ⅱ)-O	6	2.02	Cd-S		2.50
Eu(Ⅲ)-O	9	2.39	Ir-S		2.45
Ir(Ⅲ)-O	6	2.07	Pt-S		2.33
Hg(Ⅱ)-O	5,6	2.06~2.21			
Pt(Ⅱ)-O	4,6	2.01			
U(Ⅵ)-O	7	2.36			

7.2.3 最佳平面、扭角与二面角

在晶体结构中,分子或分子中的某些基团是否共面(coplanar),是比较重要的信息,因为这些原子是否共面与其物理化学性质可能会有很大的关系。如果这些原子由某种对称性联系,如共同处于晶体学镜面、分成原子对并与一个对称中心相关等,则直接可以判断这些原子处于共面的状态。但是,在很多情况中,这些原子处于不对称单元之中,它们之间并没有任何明显晶体学的对称性。要研究 i 个原子之间的共面性,可以用最小二乘拟合的方法,计算出所有 i 个原子偏离值(devia-

tion) (δ_i)之和最小的一个平面,即

$$\sum \delta_i = \text{最小值} \quad (7.4)$$

这个平面就称为最佳平面(best plane),也叫最小二乘平面(least-squares plane)。原子离开该平面的平均标准偏差(mean standard deviation)为

$$\sigma_p = \sqrt{\sum_i \frac{\delta_i^2}{i-3}} \quad (7.5)$$

它的数值越小,表示这些原子的共面性越好。

在描述分子的构象(conformation)时,经常还用到两种角度参数:二面角和扭角。二面角(dihedral angle)也称面间角(interplanar angle),它表示两个平面法线间的夹角,如图 7.2(a)所示。

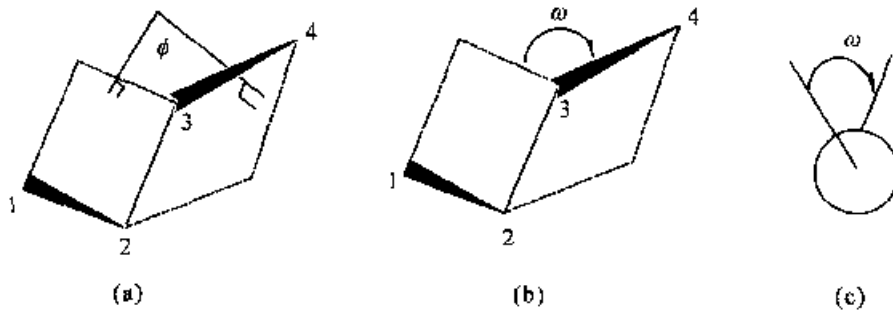


图 7.2 二面角(a)和扭角(b,c)的定义示意图

所谓扭角(torsion angle),是指依次排列为 1,2,3 和 4 的四个原子,顺着中间 2-3 键投影(Newman 投影),原子 1 顺时针转动到与原子 4 重合时所需转动的角度,如图 7.2(b)和(c)。相反,如果原子 1 逆时针转动才能与原子 4 重合,则该扭角为负值。扭角可以认为是二面角的特例,二面角的数值均为正数,两者的相互关系为 $\phi = 180 - |\omega|$ 。

有了二面角和扭角的概念,就可以比较方便地描述分子或基团平面之间的角度关系。

7.3 分子间的作用

分子间的作用包括分子间的氢键(hydrogen bond)、芳香环之间 π - π 堆积作用(stacking interaction)与范德华作用,前两者有比较明确的方向性,而后者没有方向性。除了很强的氢键之外,这些分子间作用一般都明显弱于共价键、配位键等作用力。分子间氢键与分子内氢键的情况相似。范德华作用与分子的范德华半径直接相关,且作用距离的变化比较大。这里不作详细讨论。

X—H 键明显短于实际,而 H···Y 键明显长于实际的情况。

再次,大部分情况下,氢原子在精修中被强制性地限制在特定的位置上,因此其位置在很大程度上是主观的。而不管氢键的强度如何,均能显著地导致氢原子在一定程度上离开预定的位置。

基于上述理由,以 X···Y 距离 R 来描述氢键往往更加恰当。另外,涉及到硫、卤素等受体的氢键往往比较弱,其氢键键长 R 一般在 3Å 以上。这时,由于其 R 值比较大,容易被计算机程序忽略,因此,应该注意检查。可以借助一些计算机软件,如 PLATON^[9],对氢键的几何数据进行系统检查。出现与常见氢键模式不同的氢键时,更须进行仔细的核查,才能公开发表。

7.3.2 π - π 堆积作用

芳香环之间 π - π 堆积作用的强度在 $1\sim 50\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的范围内,且多数在 $10\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 左右和以下。 π - π 堆积作用起源于芳香环之间不同符号电子云之间的

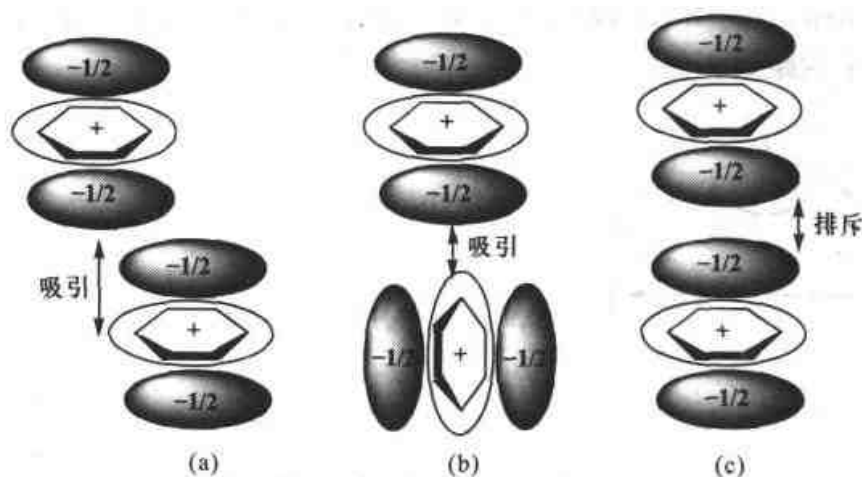


图 7.4 芳香环之间 π - π 堆积作用的机理

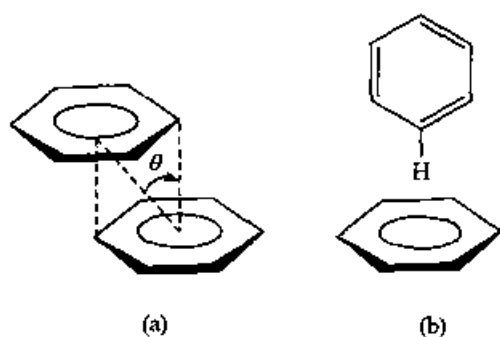


图 7.5 两种芳香环之间 π - π 堆积作用

吸引(图 7.4),一般分为错位面对面(offset face-to-face) [图 7.5 (a)] 和边对面(edge-to-face)堆积两种方式[图 7.5 (b)]^[8]。这两种作用中,面对面和边对面的距离均在 $330\sim 370\text{pm}$ ($3.3\sim 3.7\text{Å}$) 的范围。对于面对面方式, θ 角数值对作用的强度有影响,计算出 θ 角数值有助于说明 π - π 作用的强度。一般不会出现 $\theta=0$ 的情况,因为会产生排斥作用[参见图 7.4(c)]。

7.4 结构图

除了晶体结构数据之外,单晶 X 射线结构分析方法提供了另一个强有力的表达方式,就是各种形式的结构图。按图形表达方式分类,结构图包括线型(stick)、球棍(ball-and-stick)、椭球(ORTEP)、空间填充(space-filling)、多面体(polyhedral)、立体(stereo)等图形。除了线型之外,其他的图形均为透视图(perspective views 或 perspective plots)。目前有很多类型的画图软件,其中不乏使用方便、而且可以在网上下载的免费程序,比如 PLATON^[9]和 WINGX^[10]等。

线型图 是最简单的表达方式,与有机化学中结构图的表示方式类似。它用直线表示化学键,用拐点、交点和末端表示原子。

球棍图 是相当常用的图形表达方式。有时也叫 PLUTO 图^[11]。这种图中,化学键用直线表示,不同原子用大小随意指定的球或圆圈表示,这些球可以根据需要加上约十种不同的修饰,以区别不同的原子。例如,图 7.6(a)是四核混合价铜(I, II)化合物 $[\text{Cu}_4(\text{obpy})_2(\text{tp})]$ (obpy=6-羟基-2,2'-连吡啶, tp=对-苯基二甲酸根)分子结构图^[12]。碳、氮、铜原子的圆圈分别用阴影(shaded)、规则点(regular dotted)和交叉线(cross-hatched)加以修饰,而氧则为空心圆圈,氢原子作为次要部分,用小圆圈表示,且 C-H 键也用细线(fine line)表示,与其他共价键的粗线(solid line)有明显的区别。配位键用空心线加以区别,而金属-金属键则用粗的断线(solid-broken line)表示。因此,球棍图给人以一目了然的感觉。即便没有标出每个原子的名称,也可以清楚地把不同的原子区别开来。同时,由于球或圆圈的半径可以作适当调节,不仅可以突出某些原子或基团(如图中铜原子的圆圈半径被调节比其他原子明显大,而氢原子则明显小),而且可以减少原子之间的重叠。这是球棍图的一个明显优点。而另一个优点是,它通过对球、圈的修饰,在黑白图中能明显区分不同原子。

椭球图 也是常用的图形表达方式。它与其他图示方式的明显不同是直接

将原子的位移参数用椭球的方法直观地表达出来。于是,读者可以从椭球图的形状了解原子振动的程度和方向,尤其是振动参数异常时,更可以明显看出来。因此,可以用于检查精修结果中原子的位移参数是否异常,是否出现无序。这个优点也是一些杂志要求提供分子结构椭球图的重要原因。但是,它有一些缺点。首先,对于复杂,尤其是原子太多的非平面结构,椭球图比较容易产生重叠现象,相应地原子空隙往往比球棍图小得多,造成标记原子的不便。其次,椭球大小只能通过调节椭球的概率(即 probability,通常在 25%~40%范围内比较合适)统一控制,不能对原子进行个别调节,而且椭球的种类又很少,难以直观表示不同的原子类型。

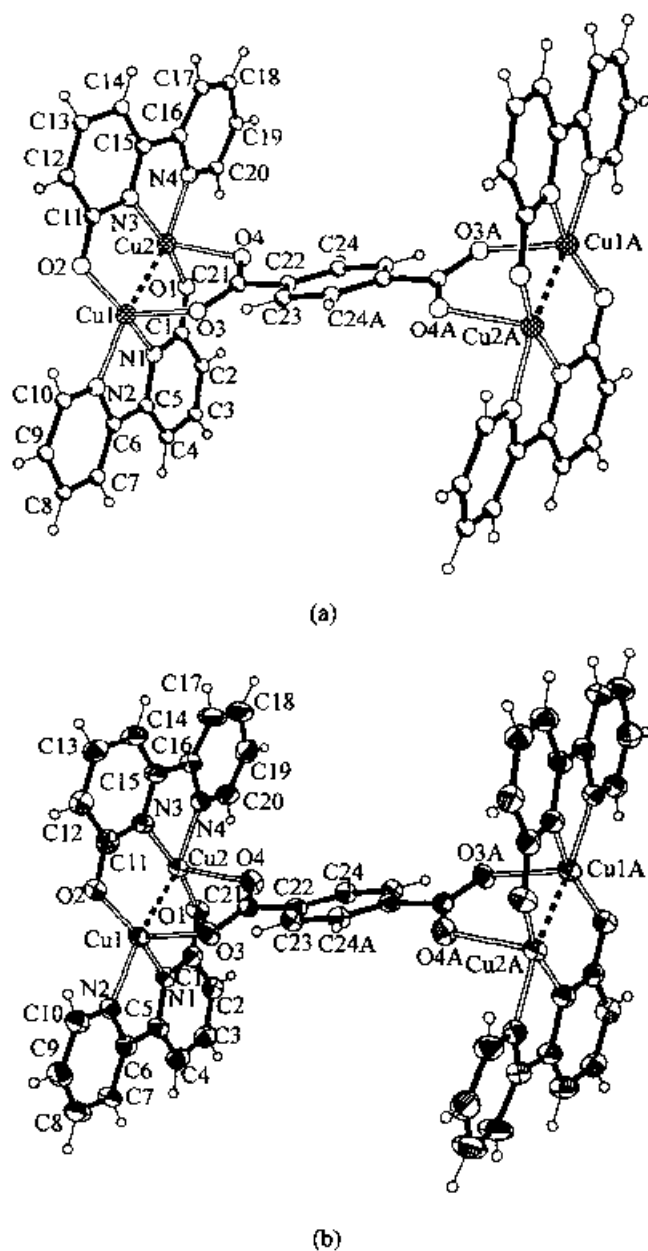


图 7.6 化合物 $[\text{Cu}_4(\text{obpy})_2(\text{tp})]$ 的分子结构球棍图(a)和椭球图(b)

化合物 $[\text{Cu}_4(\text{obpy})_2(\text{tp})]$ 的分子结构并不算复杂的结构,如图 7.6(b)所示,如果不对原子标记,椭球图看起来就没有球棍图清楚。

椭球图最早的程序叫 ORTEP^[13],它与球棍图的表示方式已经被引入到很多其他程序,包括有商业仪器公司或软件公司提供的程序以及网上可以下载的程序 WinGX 等^[10]。应该指出,以上两种图示方式均与分子的实际形状有相当大的区别,因为它们均没有考虑原子的范德华半径。

空间填充图 实际上是一种以原子范德华半径来表示原子大小的结构图示方式,它更接近分子结构的实际情况。它可以用于直观表示结构中是否被充满,分子或结构片段是否有直接接触等情况。例如,用这种图示方式可以相当清楚地

表达螺旋结构、有机芳香环之间 π - π 堆积作用,以及孔穴(cavity)大小等。例如二价铜化合物 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{ip})]$ (phen =邻啡咯啉, ip =间-苯基二甲酸根)是一维螺旋化合物^[14]。它的侧边芳香基团 phen 与另一条螺旋链之间有明显的 π - π 堆积作用,这些 π - π 堆积以及其他超分子作用促成两条螺旋链互相缠绕,并形成双链螺旋结构,两条单链分别用灰色和黑色区分,如图 7.7(a)所示。如果将这两根螺旋链分别用两种鲜艳的颜色图示,效果更佳。而图 7.7(b)展示出一种一维链状配位聚合物 $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{tp})]$ (bpy ($\text{bpy}=4,4'$ -联吡啶, tp =对-苯二甲酸根)组装出来的孔洞结构(porous structure)的空间填充图^[15]。从该图可以看出,扣除原子的范德华半径之后,马鞍形孔洞清晰可见。值得提醒的是,计算分子在晶胞中堆积后剩下空隙的大小,必须考虑原子的范德华半径,以免无意中放大了空隙的尺寸。扣除了相关原子的范德华半径之后,剩下的空间才可以装填客体分子。当然,如果难以考虑原子的范德华半径,则可以用原子之间的直接距离来近似地描述空隙的尺寸。在研究多孔材料和主-客体化合物中主体分子留下的空隙时,建议采用 PLATON^[9]程序计算空隙大小等数据。

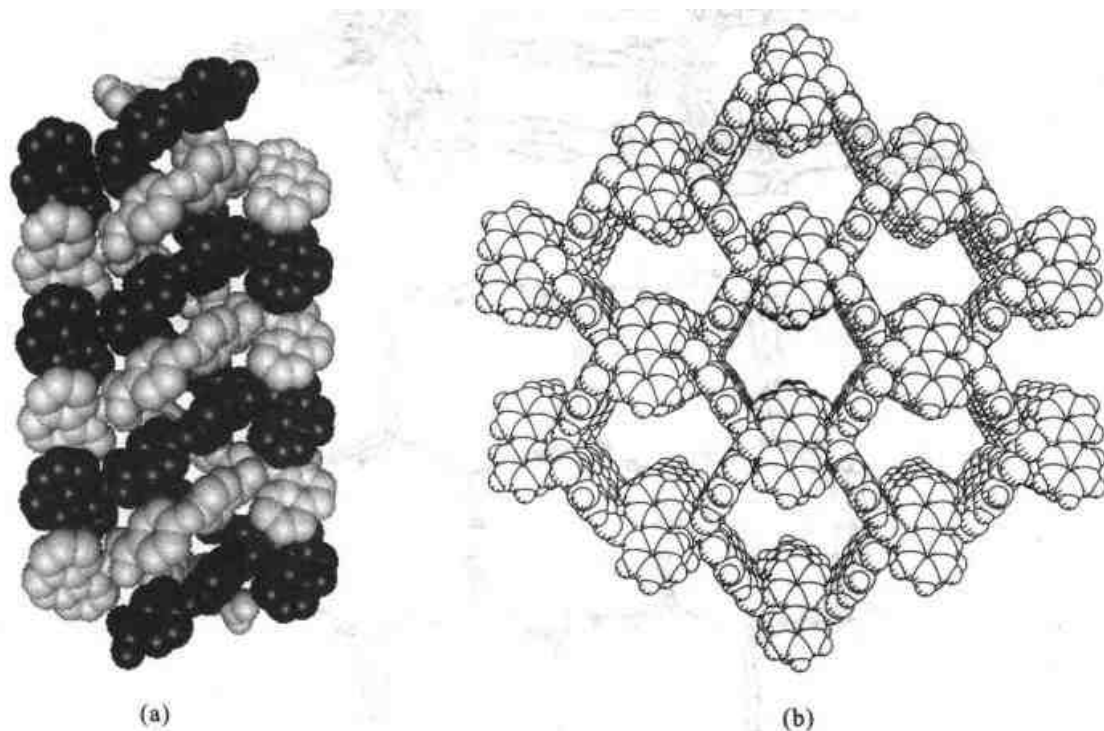


图 7.7 化合物 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{ip})]$ 的双链螺旋结构(a)和化合物 $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{tp})]$ (bpy)主体框架结构(不含客体 bpy 分子)空间填充图(b)

空间填充图特别丰满,难以对原子进行标记。因此,一般应将分子结构或重要片段用球棍图或椭球图表示。在可能的情况下,可以用彩色图来突出某些重点原子或结构片段。

堆积图 是显示晶体中分子堆积情况的图示方式。除了表达个别分子(或分子片段)的结构之外,有时还需要展示多个分子(或分子片段)之间的相互关系,了解它们之间的氢键、芳香环 π - π 堆积作用与范德华作用等等。这时,可以用堆积图(packing diagram)来表达。堆积图中,分子结构根据实际需要,可以采用空间填充图[如图 7.7(b)]或球棍图等表达方式。为程序选择合适的堆积范围等参数是画堆积图的重要步骤,如果用晶胞作为参照,就称为晶胞堆积图。这时,应该标出晶轴,以便读者能明确投影的方向,或者作必要的文字说明。例如,图 7.8 展示了

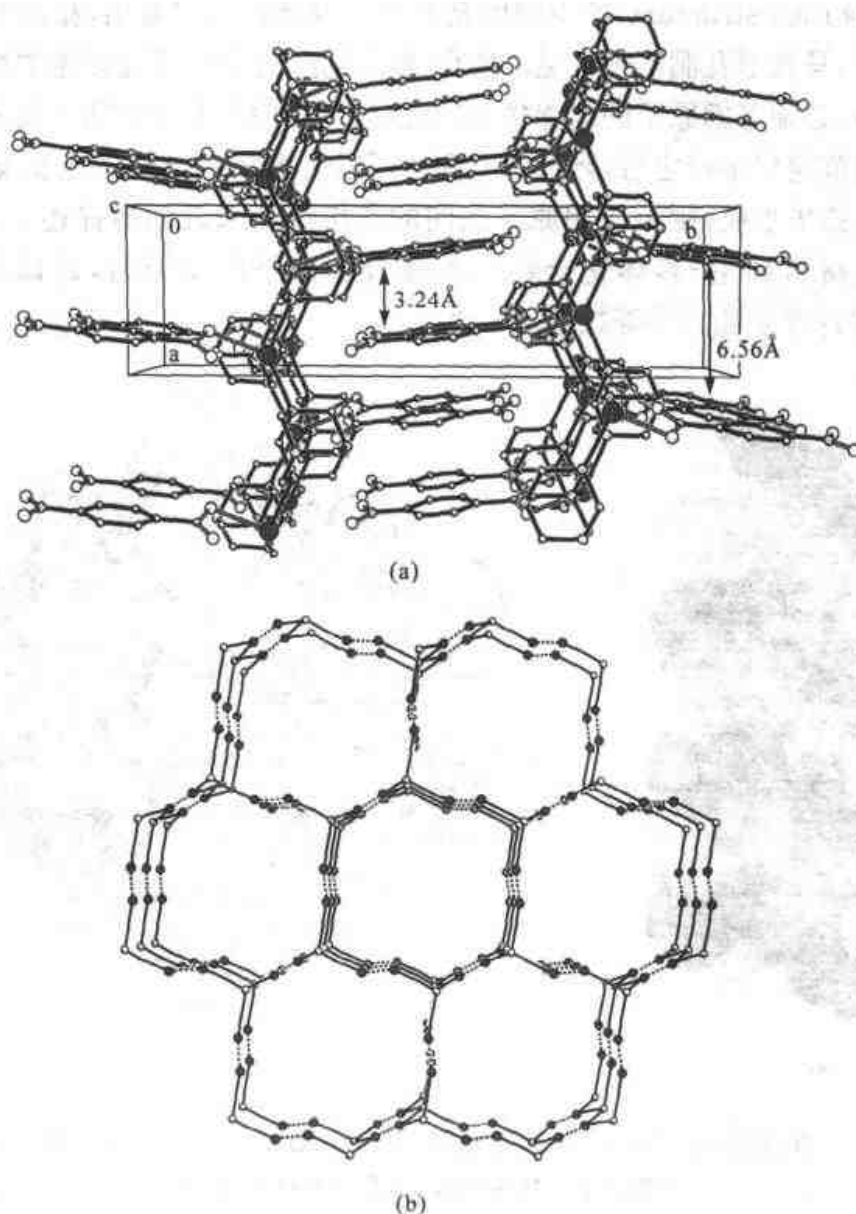


图 7.8 (a) 二维配位聚合物 $[\text{Ag}(\mu_3\text{-hmt})(4\text{-nitrobenzoate})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沿 c 轴方向的投影图, 结晶水没有标出; (b) 三维配位聚合物 $[\text{Ag}_3(\mu_4\text{-hmt})(\mu_2\text{-ba})_3]$ 沿 a 轴方向的投影图, 为了简明, 省略了 $\mu_2\text{-O}_2\text{CPh}$ 配体(小圆圈代表 hmt 配体的质心, 打交叉的小圆圈代表 Ag 原子)

二维配位聚合物 $[\text{Ag}(\mu_3\text{-hmt})(4\text{-nitrobenzoate})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (hmt=六次甲基四胺,下同)^[16]沿 a 轴方向的投影图,突出表现层与层之间芳香羧酸基团之间的嵌合作用和 $\pi\text{-}\pi$ 堆积作用,并标示出与 $\pi\text{-}\pi$ 堆积作用有关的距离,以帮助读者了解。图 7.8 (a)中的数字和箭头,是在 WORD 文档中加上去的。只要绘图程序可以将画好的图按 WORD 可以识别的格式,如 HPGL、JPG 等格式输出,就可以将图插入到 WORD 文档中,然后可以根据需要,在图中插入文字、箭头等数据和符号。

有时候为了突出表示化合物的某个特点,可以对复杂结构进行适当的简化。比如,三维配位聚合物 $[\text{Ag}_3(\mu_4\text{-hmt})(\mu_2\text{-ba})_3]$ 是一个挺复杂的结构,其拓扑结构有一定的代表性^[17],因此,可以作 a 轴方向的投影图,并省略次要配体 $\mu_2\text{-O}_2\text{CPh}$,对 hmt 进行简化处理,以小圆圈表示。这样就可以清楚地表现出化合物的拓扑结构。

多面体图 适用于图示无机化合物以及一些含有无机簇的配合物中配位多面体的连接方式,它不合适于表达有机化合物或有机基团。多面体图中每个配位多面体均用相应的多面体来表示,这些多面体通过其顶点、棱或边相互连接。实际上,多面体图如果包含有机成分,可以将有机部分处理成相对简单的球棍结构,与无机成分的多面体结合在一起。例如,一个层状无机-有机杂化材料 $[\text{Zn}(\text{phen})\text{Zn}(\text{VO})(\text{PO}_4)_2]$ (phen=邻啡咯啉)^[18]的层与层之间通过 phen 基团相互嵌合形成三维结构的情况可以用图 7.9 来表示。该图既展示了无机层中多面体的结构与连接方式,也展示了位于侧边(lateral)有机配体(phen)与无机层的关系,以及与相

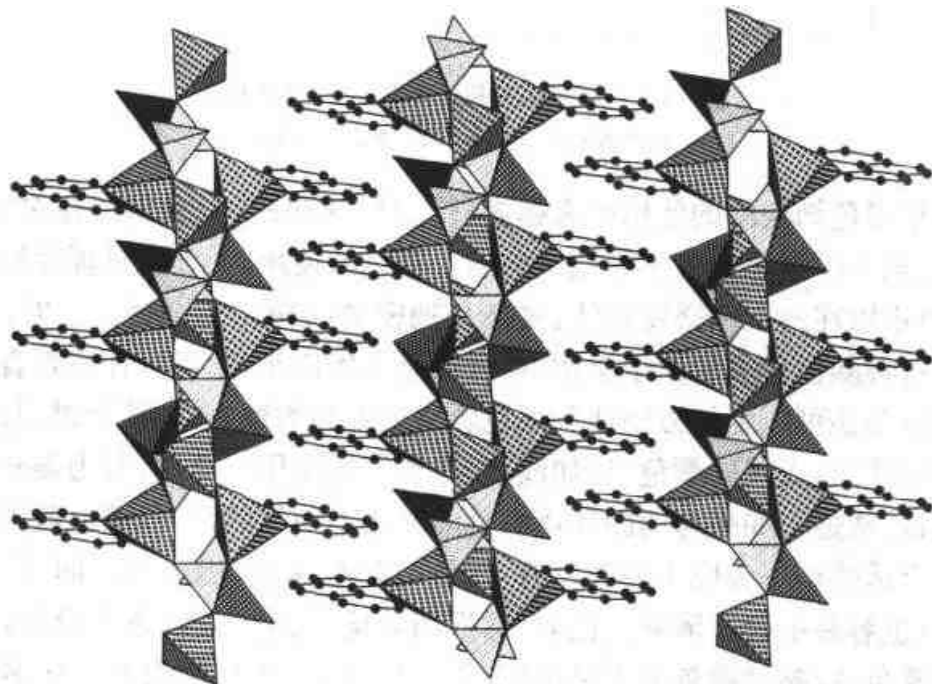


图 7.9 无机-有机杂化材料 $[\text{Zn}(\text{phen})\text{Zn}(\text{VO})(\text{PO}_4)_2]$

Zn: 四面体加交叉; V: 四面体加交叉网格; P: 四面体加规则点

邻无机层侧边有机配体 phen 的相互嵌合情况。

立体图 与前面介绍的把立体结构投影到二维平面上的各种图示有所不同。二维投影图尽管采用各种技巧,如采用楔形键等,对于立体性十分突出的结构,二维投影图的表达还是十分有限,甚至会发生误导。传统上,解决这一问题的办法是采用立体图,将同一分子或结构基元按合适的距离、并旋转一定角度同时画在一张图中,形成所谓立体对。看图时,要左眼看右边的分子,右眼看左边的分子,才能出现立体感的图像。不过,要习惯这种看图方法需要一定的练习。例如,为了表示一个含有六个稀土原子和十二个铜原子的十八核簇合物中心包裹的一个罕见的十二配位高氯酸根及其与铜原子的弱成键作用的复杂结构^[19],可以用立体图(如图 7.10)来显示。簇合物的外围配体均已被省略,只保留金属原子、 μ_3 -OH⁻ 以及 μ_{12} -ClO₄⁻ 基团。由于立体图需要比较大的版面,很多杂志目前只在特别需要的情况下采用立体图。

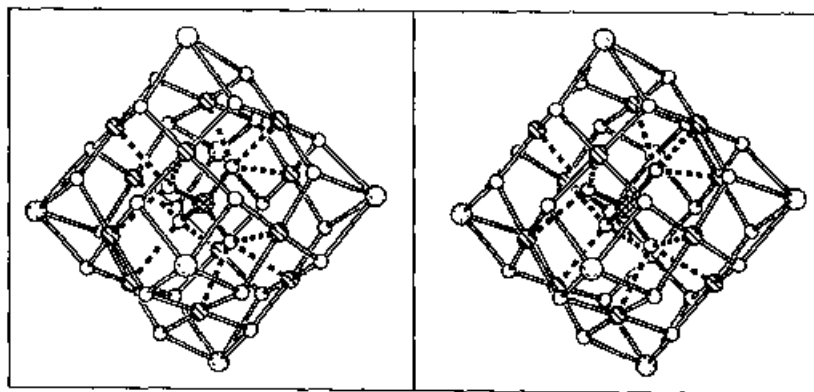


图 7.10 一个十八核簇合物中心的立体透视图

Ln: 随机点; Cu: 斜线; Cl: 交叉线; O: 空心

近几年彩色结构图的使用越来越多,受到广泛欢迎,大量出现在多媒体投影、网络上,甚至不少杂志也采用彩色结构图。彩色的使用,无疑明显提高结构图的表现能力,对难以在图上作必要标注、复杂且稠密的结构尤为合适。这时,只要在图题上注明每种颜色代表的原子类型,或者加上图例说明,就可以让读者直观地了解结构。彩色图还可以更加方便地利用色彩突显重要的地方,如某个键、某个基团等等。千万要注意,太浅的颜色,比如浅黄、浅灰等的使用要慎重,因为强烈的颜色对比才会醒目、清楚。如果与周围环境颜色的对比不明显的话,浅颜色就不容易看清楚。比较合适采用作为原子的颜色有:深红、深绿、深蓝、黑色等。同时,图形线条如果太细,也容易引起不清晰。比如,球棍图和椭球图一般线条比较细,如果不是整个球均着色、线条的颜色又不是很深,作投影时,效果往往很差。作多媒体投影的结构图应该采用整个球均着色的程序。如果手头没有理想的输出彩色图的程序,而现有程序又能在计算机屏幕上显示出质量优良的结构图像的话,就可以采用

屏幕拷贝的方法。将彩色图显示在屏幕上,按“print screen”的功能键,然后在 WORD 或 Powerpoint 的文件中,按“粘贴”指令(或 control V),就可以将屏幕上的图像以位图的形式保存下来,形成一个占硬盘空间很小的文件。其分辨率足以供投影使用,甚至可以供出版印刷使用。当然可能需要利用 WORD 或一些通用图形软件进行必要的剪裁。

分子结构图必须注意以下几个问题:

- ① 图形的表达要点应该与论文或报告的内容密切关联;
- ② 应该避免过于复杂、看不清楚的图形,注意适当突出要点。比如对于重点讨论的键或原子,可以考虑用有别于其他键或原子的图示形式;
- ③ 分子结构图应该尽可能具备完整性,不能因为分子处于晶体学的对称元素上就只画出独立原子,也应尽量避免原子的重叠,以免造成误导;
- ④ 原子标记的大小必须尽量满足清晰(即足够大)和美观(太大了也不好看),与原子的距离也要合适;
- ⑤ 不同学术杂志对图形有不同的要求。作图之前应该了解清楚,以免浪费时间;
- ⑥ 应该检查将图形缩小到符合出版要求的尺寸时图像的清晰度,因为出版时,图的大小往往有一定的限制。

7.5 结果数据表

晶体结构精修完成之后,可以产生很多数据,包括晶体学数据、原子坐标及其振动参数、分子几何数据(键长、键角、扭角、二面角等)以及结构因子。根据不同杂志或不同实际工作的要求,需要提供的数据也有所区别。近几年杂志对涉及晶体结构的论文所需要数据的要求变化颇大,投稿之前应该充分了解晶体杂志的要求,并尽量满足相关杂志的具体要求。整体的趋势是,很多杂志倾向于尽量减少发表一般性数据,只发表重要数据,而把其他数据(一般以 CIF 格式)作为补充材料提交,论文接受发表后,这些补充材料就放到网络或存入数据库中。目前不少杂志不要求结构因子数据,纸版论文不发表原子坐标(尤其是原子位移参数)及分子的全部几何数据,仅仅发表部分重要的晶体学参数以及精选的键长和键角数据。

重要的晶体学参数 根据不同的杂志,需要列出的参数有所不同,但晶胞参数、晶系、空间群、分子式及 Z 值等一定要列出。这里要特别注意的是,一些化合物为多聚物,其分子式可能可以有不同的写法,但是,论文中分子式与重要的晶体学参数表所给的分子式应该一致,并且与 Z 值也应该自恰。否则,就会引起混乱。

原子坐标表 如果杂志要求发表原子坐标表,即便你只对其中重要的原子感兴趣,也必须包括所有非氢原子的坐标,且必须同时提供相关的估计标准偏

差。而相应的等效各向异性位移参数(equivalent isotropic displacements)也往往需要提供。注意,如果由于无序,部分原子的占有率不是100%,则应该在表的末尾做合适的注释。

键长与键角表 绝大多数杂志的纸版仅发表分子几何数据的精选部分,根据化合物的特点有所不同,也与结构描述及讨论中涉及到的结构特点有关系。比较明确的是,如果是配合物或金属有机化合物,与金属原子相关的键长和键角均可以列出。同时,应该提供这些键长和键角的标准偏差数值,以便让读者了解实验数据的精确程度。有时候,还要对数据进行四舍五入处理,例如,键长 $1.536(17)\text{Å}$ 应该处理成 $1.54(2)\text{Å}$,而 $1.536(3)\text{Å}$ 则不需进一步的处理。键角的情况也应该进行类似的四舍五入处理。

在精修过程中被强制性限制的无序基团,以及常见基团(如苯环)等的几何数据,一般都不能列在精选的键长和键角表之中。除非文字讨论中明确涉及,扭角和二面角数据也不应在精选的键长和键角表中出现。

有关键长与键角表的数据,必须注意以下几个问题:

① 由于对称性的原因,分子几何数据可能有等效键长和键角,这些重复的数据一般不应同时列于键长和键角表。例如,配合物 $M\text{L}_4$ 的金属原子位于对称中心,就有两对等效键和两对等效键角。这时,只需要列出两个独立键长和两个独立键角的数据;在结构描述中,应该明确指出金属原子所在对称元素的名称。

② 键长或键角数据如涉及到独立区以外的原子,必须标注对称性转换代码相应的坐标。

③ 重要的弱键或弱作用距离也可以在键长和键角表列出,例如氢键、金属—金属间距等。

④ 每个原子坐标及位移参数、键长、键角等数据应该标明相应的标准偏差。对于氢键与其他弱作用距离,最好能提供标准偏差数据。

7.6 模拟粉末衍射花样

研究固态物质的性质,首先必须保证这些物质的物相具有足够高的纯度。通常可以采用粉末X射线衍射法(powder X-ray diffraction,简称PXRD),测量样品的粉末衍射花样,并与标准粉末衍射图谱进行比较,从而确定其物相纯度(phase purity)。粉末X射线衍射法的原理与应用可以参考有关专著^[20,21]。但是,对于新发现的化合物,尤其是有机化合物或配位化合物,往往没有标准粉末衍射图谱。如果获得了单晶结构,就可以利用计算机程序将其结构信息直接转化为粉末X射线图谱。所需结构信息一般包括晶胞参数、空间群、全部原子的坐标等参数,一些拟合程序还可能需要衍射指标与强度数据。

这种模拟粉末 X 射线衍射图谱(stimulated powder X-ray diffraction pattern)可以作为有关化合物的标准粉末衍射图谱,用它与粉末样品的 X 射线衍射花样进行比较,就可以了解该粉末样品的物相纯度了。不过,为了获得高分辨率的衍射图像,通常粉末 X 射线衍射法多数采用铜靶光源。根据布拉格方程,粉末 X 射线衍射谱线的位置与 X 射线波长直接相关。因此,利用单晶结构数据模拟粉末 X 射线衍射图谱时,应该注意将光源设置为与粉末 X 射线衍射实验(通常为铜靶光源)一致的波长。一般而言,用单晶结构转化得到粉末 X 射线衍射图谱与用纯相粉末样品实测图谱可能会有微小的区别,这可能是由于其结构信息转化为粉末图谱时,线宽的设置和实验偏差引起的。对于弱峰,这些差别可能会比较明显一些。如果强峰有明显区别,则粉末样品的物相纯度就有问题了。例如,化合物 $[\text{Cu}_2(\text{ophen})_2]$ 的模拟与实测粉末 X 射线衍射图谱相当一致,表明粉末是纯相的(图 7.11)。其中模拟粉末衍射花样按射线为 CuK_α 计算得到。

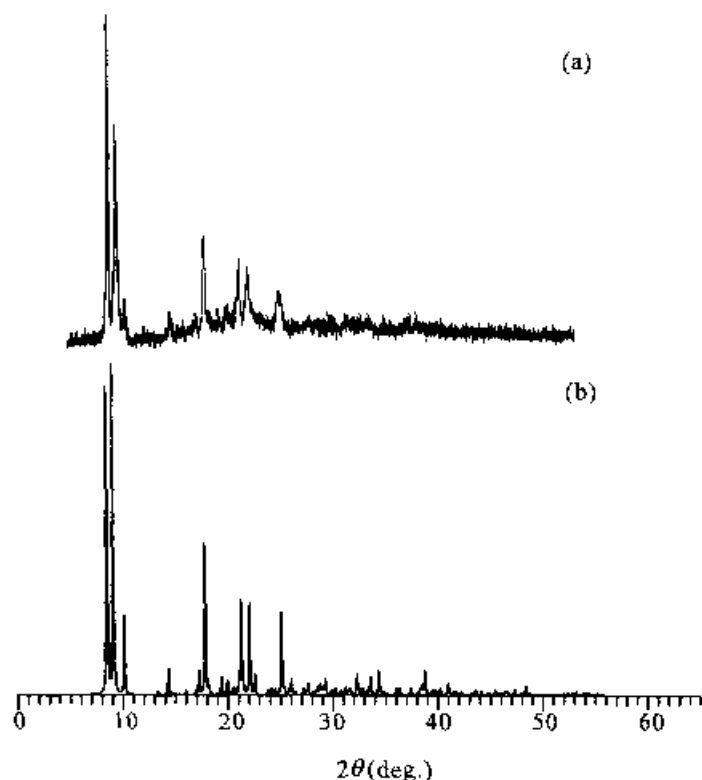


图 7.11 化合物 $[\text{Cu}_2(\text{ophen})_2]$ 的实测(a)与模拟(b)粉末 X 射线(CuK_α)图谱

7.7 电子密度

一般情况下,单晶结构测定的目的仅仅是得到精修的原子坐标数据。不过,有时却是要得到傅里叶合成的结果,即晶胞中电子分布情况——电子密度图。如果 X 射线衍射数据的精确度非常高,电子密度图就有可能用于研究精细的电子密度

除了 X-X 法之外,还有所谓“X-N 法”,即同时利用高精度单晶 X 射线衍射数据和单晶中子衍射(neutron diffraction)数据来计算精细的电子密度结构的方法。它利用很大的晶体做中子衍射,并测定晶体中原子的精确坐标,再用这些原子坐标及其 X 射线散射因子 f 计算出一套 F_o 数据,与在同一低温下实际获得的 X 射线结构因子 F_c 进行比较,就可以得到差值傅里叶合成图。从该 ΔF_o 傅里叶合成图中可以得到精细的电子密度结构。

参 考 文 献

- [1] Wilson A J C International Tables of Crystallography, Vol. C. 4th ed. D. Riedel, Dordrecht, 1992
- [2] Glusker J P, Lewis M, Rossi M. Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists. New York: VCH Publisher Inc., 1995. 406
- [3] Billing D E, Hathaway B J, Nivholls P. J. Chem. Soc. A, 1970, 1877
- [4] Allen F H, Kennard O, Watson D G, et al. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1987, S1
- [5] Orpen A G, Brammer L, Allen F H, et al. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1989, S1
- [6] Bondi A. J. Phys. Chem., 1961, 68, 441
- [7] Desiraju G R. Acc. Chem. Res., 1996, 29, 441
- [8] Steed J W, Atwood J L. Supramolecular Chemistry. Chichester: John Wiley & Son, 2000. 26
- [9] Spek A L. PLATON 99. Program for the Geometric Interplanation of Structural Data. Lab. Voor Kristal-en Structuurchemie, U. Utrecht. Padualaan 8, 3584 CH Utrecht, Netherland
- [10] Farrugia L J. WinGX, A Window program for crystal structure analysis. Department of Chemistry, University of Glasgow, G12 8QQ, Scotland
- [11] Motherwell W D S. Molecular Plotting Program. 现在被组合到 PLATON 程序之中,参见[9]
- [12] Zhang X M, Tong M L, Chen X M. Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41, 1029
- [13] Johnson C K. ORTEP III, Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 37831 6197, USA. 原始版的 ORTEP 由同一作者于 1965 年发表
- [14] Chen X M, Liu G F. Chem. Eur. J., 2002, 8, 4811
- [15] Zhang X M, Tong M L, Gong M L, Chen X M. Eur. J. Inorg. Chem., 2002, 138
- [16] Zheng S L, Tong M L, Fu R W, et al. Inorg. Chem., 2001, 40, 3562
- [17] Tong M L, Zheng S L, Chen X M. Chem. Eur. J., 2000, 6, 3729
- [18] Zhang X M, Tong M L, Feng S H, Chen X M. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001, 2069
- [19] Chen X M, Aubin S M J, Wu Y L, et al. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 9600
- [20] 钱逸泰. 结晶化学导论. 合肥:中国科技大学出版社,1999
- [21] 裴光文,钟维烈,岳书彬. 单晶、多晶和非晶物质的 X 射线衍射. 济南:山东大学出版社,1989
- [22] Volkov A, Abramov Y, Coppens P, Gatt C. Acta Cryst., 2000, A56, 332
- [23] Volkov A, Wu G, Coppens P. J. Synchrotron Radiation. 1999, 6, 1007

第八章 晶体学信息文件、 数据库与程序资源

随着计算机和因特网的发展,晶体学数据的储存与共享在科学研究中越来越重要。因此,越来越多的科学杂志在发表论文前,把论文有关的晶体学参数、化合物分子式、晶胞参数、空间群、原子坐标及其原子位移参数、精修结果参数等数据,以电子版的形式存放到有关的国际晶体学数据中心,或者将这些数据放到该杂志的网页上。自 20 世纪 90 年代初开始,为了方便晶体学数据通过计算机和因特网传输和存取,国际晶体学会建立了一套晶体学信息文件(crystallographic information file,简称 CIF)标准^[1, 2]。本章将简要介绍 CIF 格式文件的内容、两个著名的国际晶体学数据中心以及目前通过因特网可以免费下载的一些重要晶体学计算与图形软件。

8.1 CIF 的定义与产生方法

所谓 CIF,是一种用于计算机传输的晶体学档案文件,属于自由格式,有一定的弹性,可供人和计算机阅读^[1, 2]。国际晶体学会对有关 CIF 的格式、产生程序及各种说明,以及描述 CIF 的原始文献等可以通过国际晶体学会相关网页了解^[2]。CIF 的主要内容包括:晶体结构测量过程的方法与参数、化合物分子式、晶胞参数、空间群、全部原子坐标及其原子位移参数、精修结果的有关参数等等。

CIF 一般在最小二乘精修结构的最后阶段产生。例如,在 SHELXL 程序中,只要在控制文件(即 *code. INS*)中加上指令“ACTA”,就会在该次精修之后产生相应的 CIF 文件,即 *code. CIF*。不过,其中一些参数、文字等可能需要手工输入,例如空间群的名称、晶体的特征(颜色、形状和尺寸)、吸收校正方法及透过率等。有了 *code. CIF*,就可以使用 XCIF(参见 10.7 节)等程序,编制晶体学数据、原子坐标(与位移因子)、键长和键角等表格,供撰写论文时使用。

有时候,由于某种原因需要从晶胞参数、空间群、原子坐标等晶体学参数出发,人工建立一个已知结构的 CIF。这时,可以先人工建立一个比较简单的 *code. INS* 文件,再利用 PLATON 程序中的表格功能(TABLE 指令),将 *code. INS* 文件转化成 *code. ACC* 文件,该文件实际上就是一个 CIF,只不过其中坐标、键长和键角等数据的标准偏差(esd)没有给出而已。如果这些标准偏差是已知的,则可以进一步用手工的方法输入,并将其他必须手工输入的参数、文字等加入,就形成了一个标

准格式的 CIF。

8.2 CIF 格式简介

刚刚开始接触 CIF 时,大家会觉得比较难懂。该文件基于所谓自定义文书存档与读取程序(self-defining text archive and retrieval, 简称 STAR),包含数据名称和相应项目的数据,带有循环指令以覆盖多行数据,如作者的名称与单位、坐标数据等。而且其格式可以扩充,以加入新的数据名称或内容。

CIF 为 ASCII 码文件,只允许使用以下符号(即普通键盘上有的符号):

ABCDEFGHIJKLMNOPQRSTUVWXYZ

abcdefghijklmnopqrstuvwxyz

1234567890!@#\$%^&*()_+{}[]:"~ <>?|\-=[];'` , / .

其他符号必须用特定的代码表示。例如:Å=\%A;°(度)=\%等等。

在编辑 CIF 时,不要试图使用斜体、粗体或下划线等,例如对于空间群,它能自动识别并转换。很多数据已经指定了单位,如晶胞长度参数用 Å,这时,不要给这些数据再加上单位。

例如,“_cell_volume 1000.0(8)”是正确的,“_cell_volume 1000.0(8) \%A^3”却是错误的。

如果用文字处理软件,如 WORD 等,必须将编辑过的文件保存为纯文本文件(plain text file,即 ASCII 码文件),而且每一行不能超过 80 个字符,不要包含任何非 ASCII 码字符,因为 CIF 处理程序不能识别一行中超过 80 字符部分以及任何非 ASCII 码字符。

CIF 文件的术语包括:

text string 数据串,由空格、引号或分号作为起始和结束字符

data name 数据串名称,即以一下划线“_”开头

data item 数据项,即不以一下划线“_”开头的数据串,紧接数据串名称

data loop 数据环,即若干数据名称,前面冠以“_loop”,而后跟着是一个多行的数据表

data block 数据块,即数据名称、数据项目(也可以成数据环)的集合。数据块一个数据串名称只能出现一次。

不少结构精修程序均能自动输出 CIF 文件。在加入适当的内容之后,可以作为电子版稿件投稿。例如,投给《国际晶体学报》(*Acta Crystallographica*)的 C 和 E 卷。

CIF 格式具有如下的性质:

① 在数据块之中,数据名称及其数据项的次序并不重要,数据块的次序也然。

2. TITLE AND AUTHOR LIST

_publ_section_title

;

catena-((\m~2~-trans-1,2-Bis(2-Pyridyl)ethylene) silver Nitrate)

;

loop_

_publ_author_name

_publ_author_address

'作者名字 1'

; School of Chemistry

Sun Yat-Sen University

Guangzhou 510275

P. R. China

;

'作者名字 2'

; Department of Chemistry

P. R. China

(地址可以与“作者 1”不同)

;

#=====

data_Ag

_audit_creation_method SHELXL-97 (产生 CIF 的程序名称)

_chemical_name_systematic

;

catena-((\m~2~-trans-1,2-bis(2-pyridyl)ethylene) silver nitrate)

;

_chemical_name_common ?

_chemical_formula_moiety 'Ag, C12H10N2, NO3' (中间有空格, 必须加引号)

_chemical_formula_sum 'C12 H10 Ag N3 O3'

_chemical_formula_weight 352.10

loop_

_atom_type_symbol

_atom_type_description

_atom_type_scatter_dispersion_real

_atom_type_scatter_dispersion_imag

_atom_type_scatter_source (以下为散射因子的来源)

'C' 'C' 0.0033 0.0016

'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'

'H' 'H' 0.0000 0.0000

...

'Ag' 'Ag' -0.8971 1.1015

'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'

_symmetry_cell_setting	monoclinic	晶系名称
_symmetry_space_group_name_H-M	P2(1)/n	空间群名称
loop_		
_symmetry_equiv_pos_as_xyz		
'x, y, z'		
...		
'x-1/2, -y-1/2, z-1/2'		
(以上为晶胞中全部等效坐标, 以下为晶胞参数)		
_cell_length_a	8.516(3)	
_cell_length_b	10.915(4)	
_cell_length_c	13.054(6)	
_cell_angle_alpha	90.00	
_cell_angle_beta	95.31(1)	
_cell_angle_gamma	90.00	
_cell_volume	1208.2(8)	
_cell_formula_units_Z	4	
_cell_measurement_temperature	293(2)	
_cell_measurement_reflns_used	25	用于确定晶胞的衍射点的数量
_cell_measurement_theta_min	7.5	用于确定晶胞的衍射点的最大 θ 值
_cell_measurement_theta_max	15	用于确定晶胞的衍射点的最小 θ 值
_exptl_crystal_description	block	衍射实验晶体的形状
_exptl_crystal_colour	colorless	衍射实验晶体的颜色
_exptl_crystal_size_max	0.30	衍射实验晶体的尺寸
_exptl_crystal_size_mid	0.30	
_exptl_crystal_size_min	0.2	
_exptl_crystal_density_diffn	1.936	(衍射实验计算得到的晶体密度)
_exptl_crystal_density_method	'not measured'	(其他实验测得的晶体密度)
_exptl_crystal_F_000	696	(单胞中电子的数目)
_exptl_absorpt_coefficient_mu	1.675	(晶体的线性吸收系数)
_exptl_absorpt_correction_type	semi-empirical	吸收校正的方法

```

_expt1_absorpt_correction_T_min 0.566          最小透过率
_expt1_absorpt_correction_T_max 0.716          最大透过率
_expt1_absorpt_process_details
;
semi-empirical absorption based on psi-scan (North, et al. 1968)
(说明吸收校正所采用的方法及其文献)
;
_expt1_special_details
;
? (衍射实验中的特殊处理可以在这里说明)
;
_diffrn_ambient_temperature      293(2)        衍射实验的温度
_diffrn_radiation_wavelength      0.71073      (衍射线波长)
_diffrn_radiation_type            MoK\alpha    (衍射光源)
_diffrn_radiation_source          'fine-focus sealed tube'
_diffrn_radiation_monochromator    graphite
_diffrn_measurement_device_type    'Siemens R3m'  衍射仪名称
_diffrn_measurement_method        '\w scan'    扫描方式
_diffrn_standards_number          2          标准衍射的数量
_diffrn_standards_interval_count  150       标准衍射测量的间隔
_diffrn_standards_decay_%         none       测量过程中是否衰减
_diffrn_reflns_number             2944        (总衍射数目)
_diffrn_reflns_av_R_equivalents   0.0191   (等效点平均标准误差)
_diffrn_reflns_av_sigmaI/netI     0.0287   (平均背景强度与平均衍射强度比值)
_diffrn_reflns_limit_h_min        0         (最小与最大衍射指标)
_diffrn_reflns_limit_h_max        11
_diffrn_reflns_limit_k_min        0
_diffrn_reflns_limit_k_max        14
_diffrn_reflns_limit_l_min        -16
_diffrn_reflns_limit_l_max        16
_diffrn_reflns_theta_min          2.44      (最小  $\theta$  角)
_diffrn_reflns_theta_max          27.50      (最大  $\theta$  角)
_reflns_number_total              2764      (参加精修的衍射数目)
_reflns_number_gt                 2081      (强度大于  $2\sigma$  的衍射数目)
_reflns_threshold_expression      > 2sigma(I)

_computing_data_collection        'R3m Software (Siemens, 1990)'
_computing_cell_refinement        'R3m Software (Siemens, 1990)'

```

```

_computing_data_reduction      'R3m Software (Siemens, 1990)'
_computing_structure_solution  'SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_structure_refinement 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_molecular_graphics  'SHELXTL-V (Sheldrick, 1998)'
_computing_publication_material 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'

```

(以上 7 行说明所采用的程序,可以根据具体情况作相应的修改;注意,由于字符串中间有空格,前后必须加引号')

```

_refine_special_details
;
...
;
_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd      (基于  $F^2$  的精修)
_refine_ls_matrix_type full                (精修矩阵类型)
_refine_ls_weighting_scheme                (权重方案)
'calc w=1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.0341P)^2^+ 0.7235P] where P=(Fo^2^+ 2Fc^2^)/3'
_atom_sites_solution_primary direct        (获得粗结构的方法)
_atom_sites_solution_secondary difmap      (进一步解析结构的方法)
_atom_sites_solution_hydrogens geom       获得氢原子的方法
_refine_ls_hydrogen_treatment mixed       精修中氢原子处理方案
_refine_ls_extinction_method SHELXL
_refine_ls_extinction_coef 0.0029(5)
_refine_ls_extinction_expression          (消光校正方案)
'Fc^ * ^=kFc[1+ 0.001xFc^2^\l^3^/sin(2\q)]^-1/4^'
_refine_ls_number_reflns 2764             (参加精修衍射点数目)
_refine_ls_number_parameters 173          (参加参数数目)
_refine_ls_number_restraints 0            (几何限制参数数目)
_refine_ls_R_factor_all 0.0525           (对于全部衍射点的  $R_1$  值)
_refine_ls_R_factor_gt 0.0341            (对于可观测衍射点的  $R_1$  值)
_refine_ls_wR_factor_ref 0.0802          (对于全部衍射点的  $wR_2$  值)
_refine_ls_wR_factor_gt 0.0729           (对于可观测衍射点的  $wR_2$  值)
_refine_ls_goodness_of_fit_ref 1.018      (对于可观测衍射点的  $S$  值)
_refine_ls_restrained_S_all 1.018        (对于全部衍射点的  $S$  值)
_refine_ls_shift/su_max 0.002            (最后精修过程中的最大移动值)
_refine_ls_shift/su_mean 0.000           (最后精修过程中的平均移动值)

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol

```

```

_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_U_iso_or_equiv
_atom_site_adp_type
_atom_site_occupancy
_atom_site_calc_flag
_atom_site_refinement_flags
_atom_site_disorder_assembly
_atom_site_disorder_group
Ag1 Ag 0.05989 (3) 0.34643 (3) 0.199478 (19) 0.05313 (14) Uani 1 d . . .
N1 N 0.0113 (3) 0.3417 (3) 0.3553 (2) 0.0378 (6) Uani 1 d . . .
N2 N 0.6033 (3) 0.1320 (2) 0.5391 (2) 0.0381 (6) Uani 1 d . . .
...
O3 O 0.5142 (4) 0.5839 (3) 0.3266 (3) 0.0945 (11) Uani 1 d . . .
(以上为原子坐标、各向同性振动参数、原子占有率等)
loop_
_atom_site_aniso_label
_atom_site_aniso_U_11
_atom_site_aniso_U_22
_atom_site_aniso_U_33
_atom_site_aniso_U_23
_atom_site_aniso_U_13
_atom_site_aniso_U_12
Ag1 0.05061 (18) 0.0805 (2) 0.02771 (15) 0.00141 (14) 0.00050 (10) 0.00475 (16)
N1 0.0360 (13) 0.0443 (15) 0.0329 (13) 0.0005 (12) 0.0029 (10) -0.0055 (12)
N2 0.0389 (14) 0.0428 (16) 0.0323 (13) 0.0023 (11) 0.0012 (11) -0.0032 (12)
...
O3 0.092 (3) 0.083 (2) 0.102 (3) -0.020 (2) -0.021 (2) -0.012 (2)
(以上为原子各向异性振动参数)
_geom_special_details
;
... (分子几何中需要说明的问题)
;

loop_
_geom_bond_atom_site_label_1
_geom_bond_atom_site_label_2

```

```

_geom_bond_distance
_geom_bond_site_symmetry_2
_geom_bond_publ_flag
Ag1 N2 2.173(3) 4_565 yes
Ag1 N1 2.176(3) . yes
N2 Ag1 2.173(3) 4_666 ?
C1 C2 1.372(5) . ?
...
N3 O1 1.243(4) . ?
(以上为键长数据以及对称转换代码。“yes”表示要列入精选键长、键角表,带“?”的不发表)
loop_
_geom_angle_atom_site_label_1
_geom_angle_atom_site_label_2
_geom_angle_atom_site_label_3
_geom_angle
_geom_angle_site_symmetry_1
_geom_angle_site_symmetry_3
_geom_angle_publ_flag
N2 Ag1 N1 172.05(10) 4_565 . yes
C1 N1 C5 118.3(3) . . yes
C1 N1 Ag1 119.0(2) . . yes
C5 N1 Ag1 122.5(2) . . yes
C12 N2 C8 118.7(3) . . ?
C12 N2 Ag1 116.5(2) . 4_666 yes
C8 N2 Ag1 124.8(2) . 4_666 yes
N1 C1 C2 123.1(3) . . ?
...
O2 N3 O1 119.2(4) . . ?
(以上为键角数据以及对称转换代码。“yes”表示要列入精选键长、键角表,带“?”的不发表)
_diffrn_measured_fraction_theta_max 0.949 (对于最大 $\theta$ 角,收集的完整率)
_diffrn_reflms_theta_full 27.50 (精修中使用的最大 $\theta$ 角数据)
_diffrn_measured_fraction_theta_full 0.949 (数据的完整程度)
_refine_diff_density_max 0.369 ( $\Delta F$ 图中最大电子密度峰值)
_refine_diff_density_min -0.329 ( $\Delta F$ 图中最大电子密度洞值)
_refine_diff_density_rms 0.070 ( $\Delta F$ 图中平均电子密度值)
#End of Crystallographic Information File (文件结束标志)

```

8.4 晶体学数据库

国际上有几个著名的晶体学数据中心。这些数据中心的主要作用之一是收

集、储存和提供已知化合物的晶体结构数据。因此,越来越多的科学杂志在发表论文前,把论文有关的晶体学参数、化合物分子式、晶胞参数、空间群、原子坐标及其原子位移参数、精修结果参数等,以电子版的形式存放到这些著名的国际晶体学数据中心。其中两个十分重要的数据库为:剑桥结构数据库(Cambridge Structural Database,简称 CSD)和无机晶体结构数据库(The Inorganic Crystal Structure Database,简称 ICSD)。

8.4.1 剑桥结构数据库(CSD)

剑桥结构数据库位于剑桥晶体学数据中心(Cambridge Crystallographic Data Centre,简称 CCDC),它只收集并提供具有 C—H 键的所有晶体结构,包括有机化合物、金属有机化合物、配位化合物的晶体结构数据。提供给 CSD 的晶体学数据必须以国际通用的 CIF 格式^[1],可以用电子邮件提供。CSD 在收到每个晶体结构的 CIF 数据之后,在 3 个工作日内给每套数据规定一个储存编号(deposition number),即 CCDC number。CSD 接受晶体学信息文件的电子邮件地址为:

deposit@ccdc.cam.ac.uk

剑桥晶体学数据中心的网址为:<http://www.ccdc.cam.ac.uk/>

CCDC 可以为研究人员免费提供数据库中 CIF 格式的晶体结构数据。一般 CCDC 会在 3 个工作日内回复。索要晶体结构数据必须提供以下内容:

- ① 化合物的储存编号,例如 CCDC 146058, CCDC 182/1520;
- ② 发表该结构的论文出处(the full journal citation);
- ③ 如果上述内容不十分清楚,进一步提供作者名字、化合物的名称、分子式、晶胞参数等。

更详细的情况可以在以下网址了解:

<http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/index.html#retr>

如果 CCDC 查到有关数据,将以 CIF 的形式提供给申请人。有关索要晶体结构数据的申请用电子邮件,发至:

data_request@ccdc.cam.ac.uk

8.4.2 无机晶体结构数据库

无机晶体结构数据库(The Inorganic Crystal Structure Database,简称 ICSD)由德国的 The Gmelin Institute (Frankfurt) 和 FIZ (Fachinformationszentrum Karlsruhe) 合办。它只收集并提供除了金属和合金以外、不含 C—H 键的所有无机化合物晶体结构信息。详细情况可以通过 ICSD 的网址了解:

<http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/index.html>

8.5 一些单晶结构分析程序简介

多年来,晶体学家们努力编写了大量的计算程序,用于涉及晶体结构分析的各个方面,包括实验数据的还原与校正,空间群确定,直接法和帕特森法等的结构解析方法,最小二乘法等结构精修,以及各种分子图形、结果的检查、模拟粉末衍射花样等功能。其中不少可以让学术机构中的研究人员免费下载。在国际晶体学会(IUCr)的网页上(<http://www.iucr.ac.uk/>),有大量晶体学程序的目录。下面简要介绍几种重要的晶体结构分析程序。

(1) SAPI

作者:郑朝德,古元新,万正华,范海福

地址:北京中国科学院物理研究所(100080)

网址:<http://cryst.iphy.ac.cn/>

电邮:fan@aphy.iphy.ac.cn (范海福教授)

简介:SAPI 是晶体结构解析专用程序,它包含如下主要功能:

- 采用随机起始套的多解直接法;
- 能将帕特森法和直接法相结合;
- 能自动检测并解析超结构等难解结构。

(2) CRYSTALS

作者:D. J. Watkin, C. K. Prout, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge, R. I. Cooper

地址:Chemical Crystallography Laboratory, Oxford University, 9 Parks Road, Oxford, OX1 3PD, United Kingdom

电邮:david.watkin@chemistry.oxford.ac.uk (Prof. D. J. Watkin)

网址:<http://www.xtl.ox.ac.uk/crystals.html>

简介:该程序包包括了晶体结构解析、精修与绘图功能。能读取不同格式的数据如 SHELX/XPrep/WinGX 格式文件 *code.ins/code.hkl* 文件, CAD4 *code.dat* 文件和 KappaCCD *import.cif* 等文件。能输出 CIF、彩色图形文件(WMF, postscript, encapsulated postscript 等格式)。

(3) DIRDIF-99

作者:P. T. Beurskens, G. Beurskens, R. de Gelder, S. G. Granda, R. O. Gould, R. Israel, and J. M. M. Smits

地址:Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, Toernooiveld 1, 6525 ED Nijmegen, The Netherlands.

电邮:ptb@sci.kun.nl (Prof. Paul T. Beurskens)

网址:<http://www-xtal.sci.kun.nl/documents/software/dirdif.html>

简介:DIRDIF-99 是利用差值结构因子进行帕特森法和直接法解析晶体结构的程序。主要功能如下:

- 可以用于解析具有重原子(包括 P 和 S)结构或部分已知的结构;
- 从部分结构进行结构扩充、解析具有超结构和赧对称问题的结构。

(4) ORTEP-3 for Windows

作者:L. J. Farrugia

地址:Department of Chemistry, Joseph Black Building, University of Glasgow, Glasgow G12 8QQ, UK.

电邮:louis@chem.gla.ac.uk

网址:<http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/software/ortep3/index.html>

简介:Ortep-3 for Windows 是 ORTEP-III 的视窗版本,与 ORTEP-III 相似,能提供高品质的图形。其主要功能如下:

- Ortep-3 for Windows 可以读取 SHELX, GX, CIF, SPF, CRYSTALS, CSSR-XR, CSD-FDAT, GSAS, Sybyl MOL, XYZ, PDB, 等格式的数据;
- Ortep-3 for Windows 能处理多达 500 原子,具有 120 种颜色;
- 可以输出具有 HPGL 和 PostScript, BMP 格式的图形文件。

(5) Oscal 9-Windows based software for single crystal and powder diffraction

作者:P. McArdle

地址:The Crystallography Centre, National University of Ireland, Galway, Ireland.

电邮:p.mcardle@nuigalway.ie

网址:<http://www.nuigalway.ie/cryst/software.htm>

简介:该程序包基于视窗操作平台,集结构解析、最小二乘精修和画图等功能的综合计算机程序。提供以下主要功能:

- 数据还原,包括 CAD4 的 ϕ -扫描数据;
- 空间群确定;
- 结构解析;
- 结构精修;
- 吸收校正(ϕ -扫描与数字校正);
- 绘图,高品质图像甚至动画;
- 粉末花样模拟;
- 文件格式转换。

(6) PLATON

作者:A. L. Spek

地址:Department of Crystal and Structural Chemistry, Faculty of Chemistry, Utrecht University, Padualaan 8 (H. R. Kruytgebouw), 3584 CH Utrecht, the Netherlands

电邮:a. l. spek@chem. uu. nl

网址:<http://www.cryst.chem.uu.nl/platon/>

简介:PLATON 是一个与 SHELX97 匹配的晶体学工具,它包含如下主要功能:

- 具有各种标准几何数值的计算功能,例如键长、键角、扭角与二面角、平面、环、分子间的接触作用(氢键)、配位结构分析等;
- 多种检查功能,包括对称性(空间群)的检查、孔洞结构的计算,以及检查 CIF 等功能;
- 数据的转换功能,晶胞参数的转换,从 SHELXL 的输入文件转换为 CIF 等文件;
- 图形功能,PLUTON 及类似于 ORTEP 图的画图功能;
- 若干过滤器,用于数字吸收校正和类似于 DIFABS 的吸收校正,处理无序溶剂分子。

(7) SHELX-97

作者:G. M. Sheldrick

地址:Department of Structural Chemistry, Tammannstraße 4, 37077 Göttingen, Germany

网址:<http://shelx.uni-ac.gwdg.de/>

电邮:gsheldr@shelx.uni-ac.gwdg.de

简介:该程序包包括了晶体结构解析、最小二乘精修等功能。能输出 CIF 以及其他发表论文所需要的数据表格文件。

(8) SIR97: A New Program for Solving and Refining Crystal Structures

作者:A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna

网址:<http://www.irmec.ba.cnr.it/>

电邮:c.giacovazzo@area.ba.cnr.it(Prof. C. Giacovazzo)

简介:SIR97 是集结构解析、最小二乘精修和画图等功能的综合计算机程序。能输出 CIF 以及其他发表论文所需要的数据表格文件。

(9) STRUPLO for Windows

作者:L. J. Farrugia

地址: Department of Chemistry, Joseph Black Building, University of Glasgow, Glasgow G12 8QQ, UK.

电邮: louis@chem.gla.ac.uk

网址: <http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/software/struplo/index.html>

简介: STRUPL0 for Windows 是用于画无机多面体结构的绘图程序。

(10) WinGX

作者: L. J. Farrugia

地址: Department of Chemistry, Joseph Black Building, University of Glasgow, Glasgow G12 8QQ, UK.

电邮: louis@chem.gla.ac.uk

网址: <http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/software/index.html>

简介: WinGX 程序是一个综合工作平台,它具有如下主要功能:

- 可以写 *code*.INS 和 STRUCT.CIF 文件,并可以将这些文件转换成其他格式的文件;
- 能处理 Enraf-Nonius CAD4 和 Siemens P4 衍射仪的数据还原;
- 能进行数字吸收校正、 ψ -扫描吸收校正和类似于 DIFABS 的吸收校正;
- 能用 DIRDIF-99, SHELXS, PATSEE 和 SIR-92 进行结构解析;
- 能用进行结构精修;
- 能作傅里叶、等高线图,寻找氢原子;
- 包含 CAMERON, ORTEP-3, STRUPL0 和 PLUTON 等绘图软件,并提供 SCHAKAL、RasMOL, POV-Ray 和 Raster3D 等绘图软件的界面;
- 包含能分析晶体结构分析结果的程序,如 PLATON, PARST, THMA11;
- 能产生基于 CIF 的文件,并能检查 CIF 文件的语法错误。

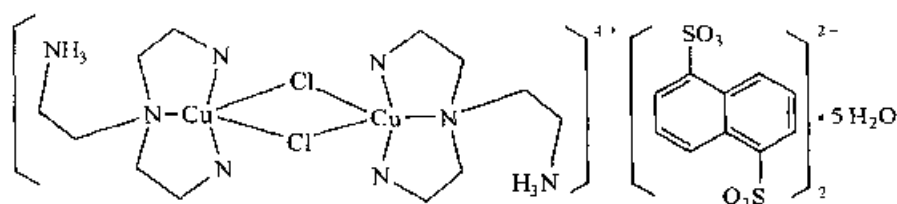
参考文献

- [1] Hall R S, Allen F H, Brown I D. Acta Cryst., 1991, A47: 655
- [2] 国际晶体学会有关 CIF 的格式、产生程序及各种说明,描述 CIF 的原始文献(即[1])的主页为 <http://www.tucr.ac.uk/iucr-top/cif/index.html>

第九章 结构解析的实际例子

本章将介绍几个配位化合物和有机物的结构解析。结构解析和精修过程将不做具体的介绍,重点强调在结构解析过程中碰到的一些常见问题以及解决的方法,如空间群 $P1$ 与 $P\bar{1}$ 和 C_1 与 $C2/c$ 的正确与错误的判断,讨论具有手性空间群晶体结构的一些必须注意的问题,以及晶体结构分析在超分子和主-客体化学领域中的应用实例等。所有结构都是用 Bruker 公司提供的 SHELXTL^[1] 程序解析并完成结构精修和画图。

9.1 经典配合物与空间群 $P\bar{1}$



化合物 $[\text{Cu}_2(\text{trenH})_2\text{Cl}_2](1,5\text{nds})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (I)^[2] (结构式见上图,其中 $\text{tren} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$, $1,5\text{nds} = 1,5$ -萘二磺酸根离子)由等摩尔比的 CuCl_2 , tren 和 $1,5$ -萘二磺酸钠在水溶液中反应、通过室温下慢慢挥发结晶得到^[2],是蓝色块状晶体,用 Bruker Smart 1000 CCD、 MoK_α 光源、室温下收集数据,晶胞参数为

$$a = 9.9348(15)\text{\AA}, \quad b = 11.5498(17)\text{\AA}, \quad c = 11.9637(17)\text{\AA}$$

$$\alpha = 71.806(3)^\circ, \quad \beta = 75.622(3)^\circ, \quad \gamma = 66.844(2)^\circ, \quad V = 1186.6(3)\text{\AA}^3$$

还原 $\theta \leq 26.4^\circ$ 以内数据,共得到 7629 个衍射点,其中独立衍射点 4786 个,强点 4259 个 ($I \geq 2\sigma$),数据经过吸收校正后 $R_{\text{int}} = 0.017 \langle E^2 - 1 \rangle = 0.92$ 值显示晶体属中心对称空间群,因而选择 $P\bar{1}$ 空间群。该化合物的分子式是 $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4)_2\text{Cl}_2](\text{S}_2\text{O}_6\text{C}_{10}\text{H}_8)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, tren 的其中一个胺基质子化是从电荷平衡推导得到的。若一个晶胞中只有一个分子, $Z=1$, 密度计算值 $1.616\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 非氢原子的平均体积 18.3\AA^3 , 均在合理的范围内,表明该分子具有对称中心,独立单元中只有半个完整的分子。用直接法解,程序提供了两个较重原子的位置 $\text{Cu}1(0.9141, 0.4813, 0.1017)$ 和 $\text{Cl}2(1.0878, 0.4421, 0.2104)$ 。但是,经图形检查发现, $\text{Cu}1$ 与其对称相关的另一个铜原子的距离只有 2.6\AA (实际上该距离是 Cu

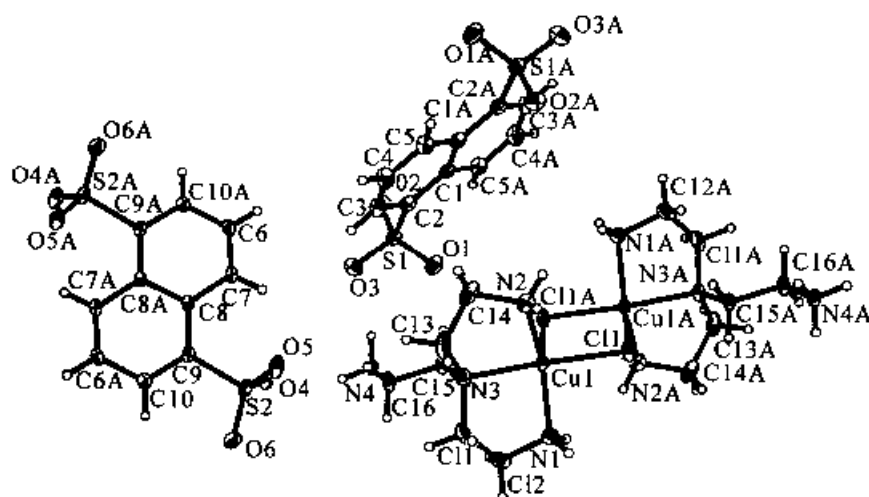


图 9.2 配合物 $[Cu_2(trenH)_2Cl_2](1,5nds)_2 \cdot 5H_2O$ 的配离子和阴离子结构

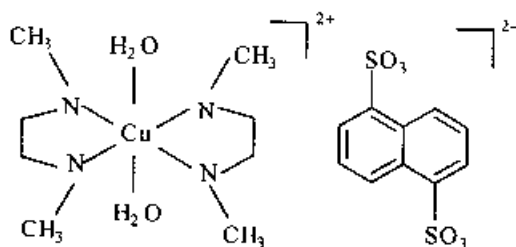
$$x_2 = -0.63320, \quad y_2 = 1.26120, \quad z_2 = 0.68050$$

通过以上公式计算得到在 $P\bar{1}$ 空间群中 Cu 原子的坐标:

$$x = (x_1 - x_2)/2 = -0.004, \quad y = (y_1 - y_2)/2 = 0.036, \\ z = (z_1 - z_2)/2 = -0.1559$$

该结果与通过帕特森法得到的结果是一致的(注:原子坐标相差半个单位晶胞或符号相反,在 $P\bar{1}$ 空间群中是等效的)。

假如三斜晶胞中只含有一个具有中心对称性的配位化合物,该配合物的金属中心必须位于特殊点位置,可以处于 $P\bar{1}$ 空间群中八个倒反中心的任一个位置,即 $(0.5, 0.5, 0.5)$, $(0, 0.5, 0.5)$, $(0.5, 0, 0.5)$, $(0.5, 0.5, 0)$, $(0.5, 0, 0)$, $(0, 0.5, 0)$, $(0, 0, 0.5)$ 或 $(0, 0, 0)$ 。在这种情况下,将重原子的坐标设置在这八个点中的任一个位置,无须用重原子法和直接法,都可以顺利解出晶体结构。如化合物 $[Cu(N, N'-meen)_2(H_2O)_2](1,5nds) \cdot H_2O(II)^{13}$ ($N, N'-meen = CH_3NHCH_2CH_2NHCH_3$), 结构图如下:



其晶胞参数为

$$a = 8.4923(7)\text{\AA}, \quad b = 8.7434(7)\text{\AA}, \quad c = 9.1900(7)\text{\AA}$$

$$\alpha = 92.314(2)^\circ, \quad \beta = 94.938(2)^\circ, \quad \gamma = 113.5570(10)^\circ, \quad V = 621.09(9)\text{\AA}^3$$

较小的晶胞体积显示在单位晶胞中可能只有一个分子。由于配离子 $[Cu(N,$

点 3896 个 ($I \geq 2\sigma$), 数据经吸收校正后 $R_m = 0.033$ 。 $\langle E^2 - 1 \rangle = 0.86$ 表示晶体可能具有中心对称性。若选择 $P\bar{1}$ 空间群, 用直接法可以解出大部分原子的位置, 但是, 我们已经知道该化合物是具有光学活性的天然产物, 因而选择 $P1$ 空间群。若每个晶胞中有两个分子, $Z=2$, 密度计算值 $1.492 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 非氢原子的平均体积 15.7 \AA^3 , 均在合理的范围内。由于该化合物不含重原子, 只能用直接法解。直接法顺利找出大部分原子, 所有非氢原子做各向异性精修, 理论加 C 和 N 原子上的氢原子, 最后精修结果为 $R_1 = 0.0603$, $wR_2 = 0.1712$ (强点), 羟基上的氢原子在最后的差值傅里叶图中无法确定。晶胞结构如图 9.3 所示。可以看到, 两个独立的分子之间有一个“假”的或局部的对称中心, 这个局部的对称中心可能导致了 $\langle E^2 - 1 \rangle$ 统计值接近中心对称值 0.86。与绝对构型相关的 Flack 参数为 1.2 (14), 表明绝对构型无法确定^[5]。但是, 在该分子中共有四个手性碳原子, 这四个手性中心之间相对的绝对构型 SSRR (或 RRSS) 是可以确定的。

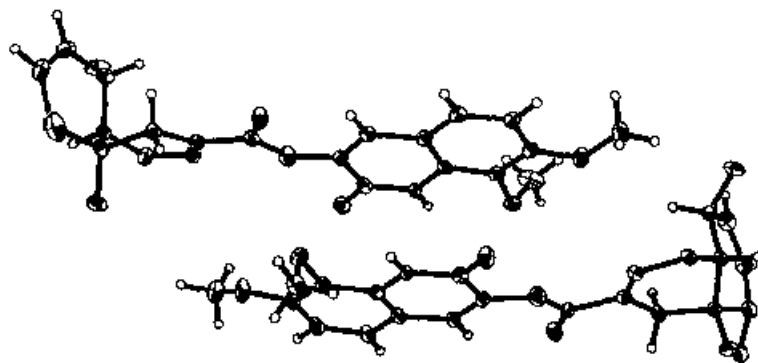


图 9.3 青霉菌提取物 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ 晶胞中的两个分子

以上的例子表明, 单晶结构分析不是“万能的”确定分子结构的手段, 尤其是对于天然物等结构比较复杂、主要由 C, H, N 和 O 等轻原子所组成的有机分子, 必须有其他手段的配合或确认才能确定分子的可靠结构, 如以上化合物(Ⅲ)的例子, 假如没有通过核磁、红外、质谱和元素分析推导出化合物的分子式和结构框架, 用单晶结构分析的方法将很难推断两个 N 原子的位置。在确定空间群时, 假如不知道该化合物是具有旋光活性的天然化合物, 选用 $P\bar{1}$ 空间群也将解出错误的结果。

对于用 X 射线单晶衍射的方法确定手性化合物的绝对构型, 假如是用 MoK_α 光源, 只有当分子中含有比 P 原子重的原子时 (重原子不必要是不对称中心), 才能确定其绝对构型; 假如是用 CuK_α 光源, 晶体质量又足够好的时候, 理论上可以确定含有氧原子的手性分子的绝对构型 (参见 6.4.5 节)。在 SHELXTL 软件包中, 程序通过计算 Flack 参数 x 及其标准不确定度 u 判断晶体的绝对结构能否被确定和所精修的绝对结构是否正确^[5,6] (参见 10.5.4 节)。

$$\alpha = \gamma = 90^\circ, \quad \beta = 107.679(4)^\circ, \quad V = 1405.3(6)\text{\AA}^3$$

系统消光规律表明晶格属 C 格子, 具有 c 滑移面对称性。〈 $E^2 - 1$ 〉 = 0.70 值显示晶体属非中心对称空间群, 因而(错误地)选择 Cc 空间群^[7], 解出经验式为 $\{[\text{Ag}(\text{baep})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}\}_n$ (V) [baep = $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$] 的一维配位聚合物结构, 其中 Ag 原子与 baep 的四个 N 原子都形成了配位, 结构如图 9.5 所示。其中 baep 配体可能是 tren 的重排产物。作者用 GC-MS 对 tren 原料进行检测, 没有发现 baep 配体的存在, 排除了 baep 是夹带在原料 tren 中的杂质的可能性。在该晶体结构中, baep 中的一个 C 原子在两个位置上无序, 阴离子 NO_3^- 无序, 另外还有两个峰值较高、相互之间距离小于 1\AA 的残峰无法确认。由于溶剂中有甲醇, 因此把这两个残峰暂定为一个无序的甲醇溶剂峰, 最后的结构解析结果为 $R_1 = 0.0463$, $wR_2 = 0.1270$ (所有衍射点)。

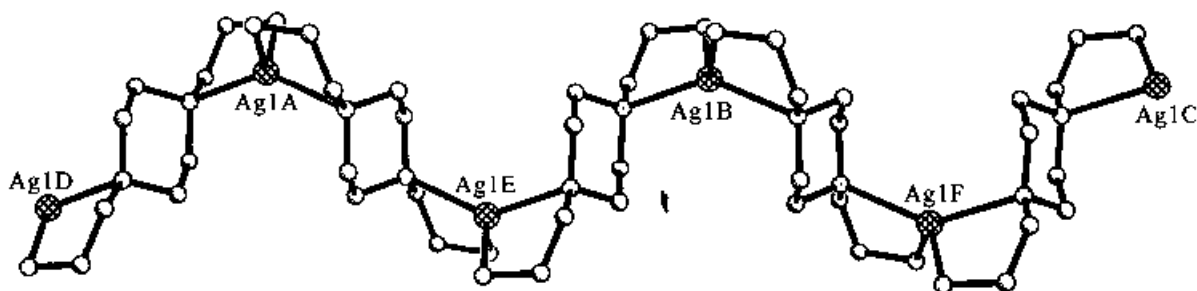
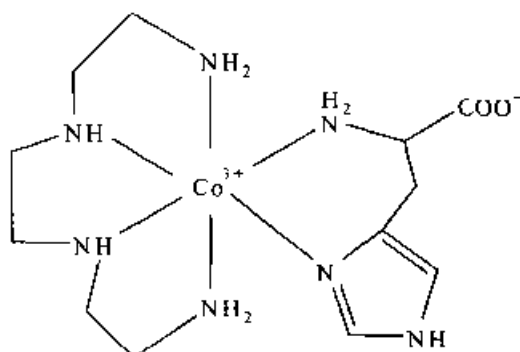


图 9.5 化合物 $[\text{Ag}(\text{baep})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}_n$ 中由 $[\text{Ag}(\text{baep})]^+$ 所形成的一维配位聚合物

以上结构被发表后^[7], 作者发现化合物(V)可以在空间群 $C2/c$ 中被解出和精修。而且, $C2/c$ 空间群给出了较好的结构模型, baep 配体上 C 原子的无序程度减少了, 可以在一个位置上被精修, 还可以清楚看到阴离子 NO_3^- 是在两个位置上无序。在差值傅里叶图中还有一个较高的残峰, 可以认为是无序的水分子(甲醇和乙醇溶剂都没有除水)。最后的结构精修结果为 $R_1 = 0.0489$, $wR_2 = 0.1377$ (所有衍射点)。虽然, 以上两个空间群的最后精修结果没有太大的差异, 但是, 根据空间群的选择“就高不就低”的原则, 我们所发表的 Cc 空间群结果是错误的, 为此我们已经做了勘正^[8]。

Cc 和 $C2/c$ 是两个具有相同系统消光规律的空间群, 虽然前者是属非中心对称的空间群, 后者为中心对称的空间群, 但是, 当化合物中含有较重的原子时, 〈 $E^2 - 1$ 〉统计值无法提供可靠的数值(参见 5.4.2 节), 因此, 必须首先考虑具有较高对称性的空间群 $C2/c$ 。假如结构可以在 $C2/c$ 空间群中被顺利解出, 则可以不考虑 Cc 空间群。以上两个化合物的结构分析结果还表明, 利用单晶结构分析的方法, 参考化合物的合成或反应条件, 可以确定原先不知道结构的化合物, 这对于产量很低和不可重复反应的副产物(有时只得到几颗单晶)组分的确认具有很大的帮助。

9.4 外消旋化合物与手性空间群



配合物 $cis-\Delta-(RR)(\delta\lambda\delta)-[Co(trien)(d\text{-histidinato})](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (VI)^[9] (结构如上图所示)由等摩尔比的 $cis-[Co(trien)Cl_2]Cl$ 和 dl -组氨酸在水溶液中反应,加入过量的 $NaClO_4$ 、在室温下挥发结晶得到,为橙色片状晶体,用 Bruker Smart 1000 CCD、 MoK_α 光源、室温下收集数据,晶胞参数为

$$a = 10.8781(15)\text{\AA}, \quad b = 11.4356(15)\text{\AA}, \quad c = 18.132(2)\text{\AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, \quad V = 2255.5(5)\text{\AA}^3$$

还原 $\theta \leq 27^\circ$ 以内数据,共得到 13354 个衍射点,其中独立衍射点 4912 个,强点 4193 个 ($I \geq 2\sigma$),数据经吸收校正后 $R_m = 0.0336$, $\langle E^2 - 1 \rangle = 0.71$,系统消光规律表明该晶体只能属于 $P2_12_12_1$ 空间群。结构用直接法顺利解出,每个独立单元中只含有一个分子,最后的精修结果为 $R_1 = 0.0408$, $wR_2 = 0.1122$ (强点)。Flack 参数为 $-0.008(19)$,表明绝对构型可以被确定。该化合物中配离子结构如图 9.6

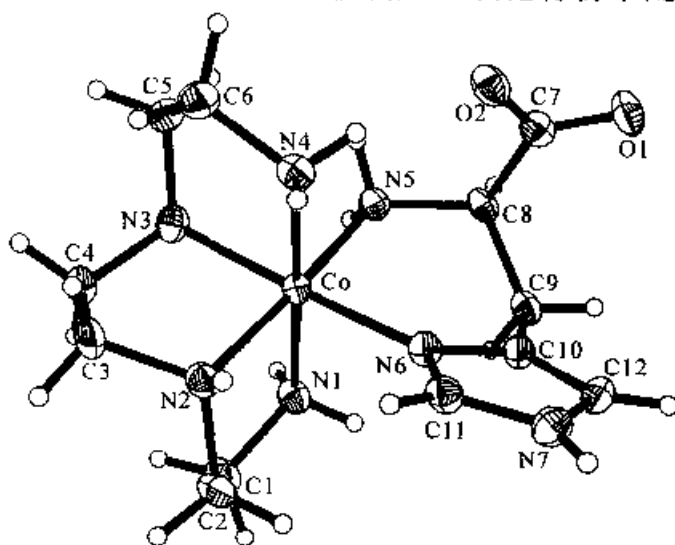


图 9.6 $[Co(trien)(d\text{-histidinato})]^+$ 配离子的结构

所示。

以上晶体是从外消旋的溶液中结晶得到,但晶体中只包含了一种手性物质,其构型和构象可以被表示为 $cis-\alpha-\Delta-(RR)(\delta\lambda\delta)-[Co(trien)(d\text{-histidinato})](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$,其中 $cis-\alpha$ 表示 $trien$ 配体的两个 $-NH_2$ 基团在 Co 原子的对位, Δ 表示八面体配位的 Co 原子的绝对构型, R 表示 $trien$ 配体中两个二级 N 原子配位后的绝对构型, δ/λ 表示 $trien$ 配体中 $N-C-C-N$ 臂的构象(由 $N-C-C-N$ 扭角的正/负值决定), d 表示氨基酸的绝对构型。在 Flack 参数表明晶体的绝对结构已经被正确确定后,手性分子的绝对构型可以通过仔细检查立体图形、确定不对称中心的立体结构,并根据绝对构型的定义而确定。

为了比较外消旋与光学纯化合物的晶体结构,我们用 l -组氨酸取代 dl -组氨酸,获得晶体的晶胞参数为

$$a = 10.9290(15)\text{\AA}, \quad b = 11.4484(16)\text{\AA}, \quad c = 18.123(3)\text{\AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, \quad V = 2267.6(5)\text{\AA}^3$$

系统消光规律表明晶体只能属于 $P2_12_12_1$ 空间群。该化合物具有与 $[Co(trien)(d\text{-histidinato})](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 基本一致的晶胞参数和相同的空间群。用直接法解出的结构如图 9.7 所示。Flack 参数为 0.01(2),表明绝对构型可以被确定。其构象和绝对构型可以表示为 $cis-\alpha-\Delta-(SS)(\lambda\delta\lambda)-[Co(trien)(l\text{-histidinato})](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (VII),即化合物 VI 和 VII 是一对构成相同、绝对构型相反的对映异构体。这一对对映异构体的晶体堆积结构也非常相似,配离子都是通过羧基与胺基间形成的分子间氢键连接成为一维的链状结构。

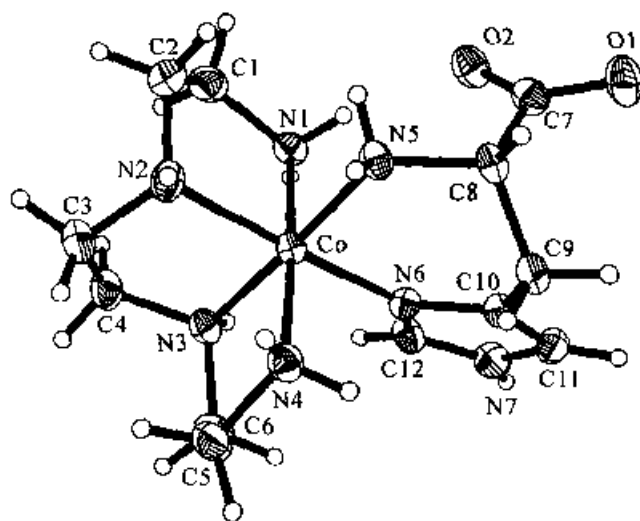


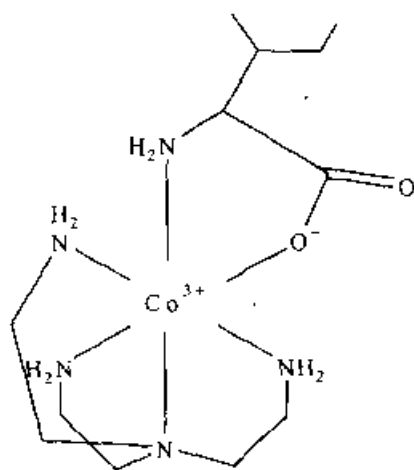
图 9.7 $[Co(trien)(l\text{-histidinato})]^+$ 配离子的结构

从外消旋化合物的饱和溶液中结晶析出的晶体,绝大多数情况下,仍然由外消旋体组成,晶体所属空间群具有中心或镜面对称性。但是,在少数情况下,如配合

物 $[\text{Co}(\text{trien})(dl\text{-histidinato})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (VI), 外消旋化合物以手性空间群结晶析出, 每一颗独立的晶体都是具有旋光活性的。该现象可以理解为外消旋化合物在结晶的过程中发生了自发拆分, 具有相同手性的分子集结在一起结晶析出, 所得到的晶体是由两种对映异构体所分别形成的晶体的机械混合物 (mechanic mixture), 该现象被称为凝聚结晶 (conglomerate crystallization)^[10], 我们也称之为自发拆分结晶, 所得到的晶体被称为外消旋凝聚体 (racemic conglomerate)^[11,12]。必须注意的是, 其中被挑选做单晶结构分析的是一种对映异构体, 另一种绝对构型相反的对映异构体同样存在于外消旋凝聚体之中。有些化合物的对映异构体所形成的晶体外观明显不同, 可以通过人工的方法进行分离, 从而得到两种光学纯的物质。巴斯德 (Pasteur) 就是借助放大镜, 用镊子对酒石酸铵盐的两种对映异构体进行分离的。据统计, 以凝聚结晶 (conglomerate) 形式结晶析出的外消旋体只占 5%~10%^[13], 其他大部分仍然以外消旋体的形式结晶。

假如 Flack 参数值是在 0 和 1 之间, 如 $\text{Flack} = 0.45(1)$, 则晶体是倒反孪晶 (inversion twinning 或 racemic twinning) (参见 6.4.6 节)。在倒反孪晶中, 晶体中含有两个具有相反绝对结构的晶畴。只有外消旋化合物才有可能产生倒反孪晶^[12]。

9.5 含有多个分子的独立单元



化合物 $[\text{Co}(\text{tren})(dl\text{-isoleucinato})](\text{ClO}_4)_2$ (VIII)^[11] (结构如图所示) 由等摩尔比的 $cis\text{-}[\text{Co}(\text{tren})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 和 dl -异亮氨酸在水溶液中反应、加入过量的 NaClO_4 盐、室温下挥发结晶得到, 为橙色片状晶体, 用 Bruker Smart 1000 CCD、 MoK_α 光源、室温下收集数据, 晶胞参数为

$$a = 9.4330(12)\text{\AA}, \quad b = 25.266(3)\text{\AA}, \quad c = 27.258(4)\text{\AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, \quad V = 6496.4(14)\text{\AA}^3$$

还原 $\theta \leq 26.4^\circ$ 以内数据, 共得到 36842 个衍射点, 其中独立衍射点 7309 个, 强点 10595 个 ($I \geq 2\sigma$), 数据经过用 SADABS 做吸收校正后 $R_{int} = 0.033$ 。 $\langle E^2 - 1 \rangle = 0.71$ 表示晶体可能是非心结构, 系统消光规律表明晶体只能属于 $P2_12_12_1$ 空间群。该化合物的分子式是 $\text{Co}(\text{N}_4\text{C}_6\text{H}_{18})(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2)(\text{ClO}_4)_2$, $P2_12_12_1$ 空间群有 4 个等效点, 因此晶胞中分子个数一般只能为 4 的整数倍。巨大的晶胞体积表明独立单元中将含有多个独立的分子。若晶胞中有 12 个分子 $Z=12$, 密度计算值为 $1.639\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 非氢原子的平均体积为 18.0\AA^3 , 均在合理的范围内, 表明该独立单元可能含有三个独立的配离子和六个 ClO_4^- , 这在小分子晶体结构中是比较少见的。直接法(用帕特森法重原子法难度较大)找出了三个配合物分子的绝大多数原子, 几轮差值傅里叶合成和精修后, 所有的非原子被找出, 其中有两个 ClO_4^- 的氧原子具有较高的原子位移因子, 表明在一定程度上无序, 这在含有 ClO_4^- 阴离子的晶体结构中是较为常见的。假如无序严重, 就必须采用限制性的精修。其中的一个配离子中, tren 配体上的一个 N—C—C—N 片段无序, 两个 C 原子分别在两个位置上, 如图 9.8(b) 所示。结构精修的最后结果为 $R_1 = 0.046$, $wR_2 = 0.125$ (所有衍射点), 残余电子云密度少于 $0.72\text{e}\text{\AA}^{-3}$ 。 Flack 参数为 0.005(13) 表明该手性化合物的绝对构型可以被可靠地确定。独立单元中的三个配离子的结构如图

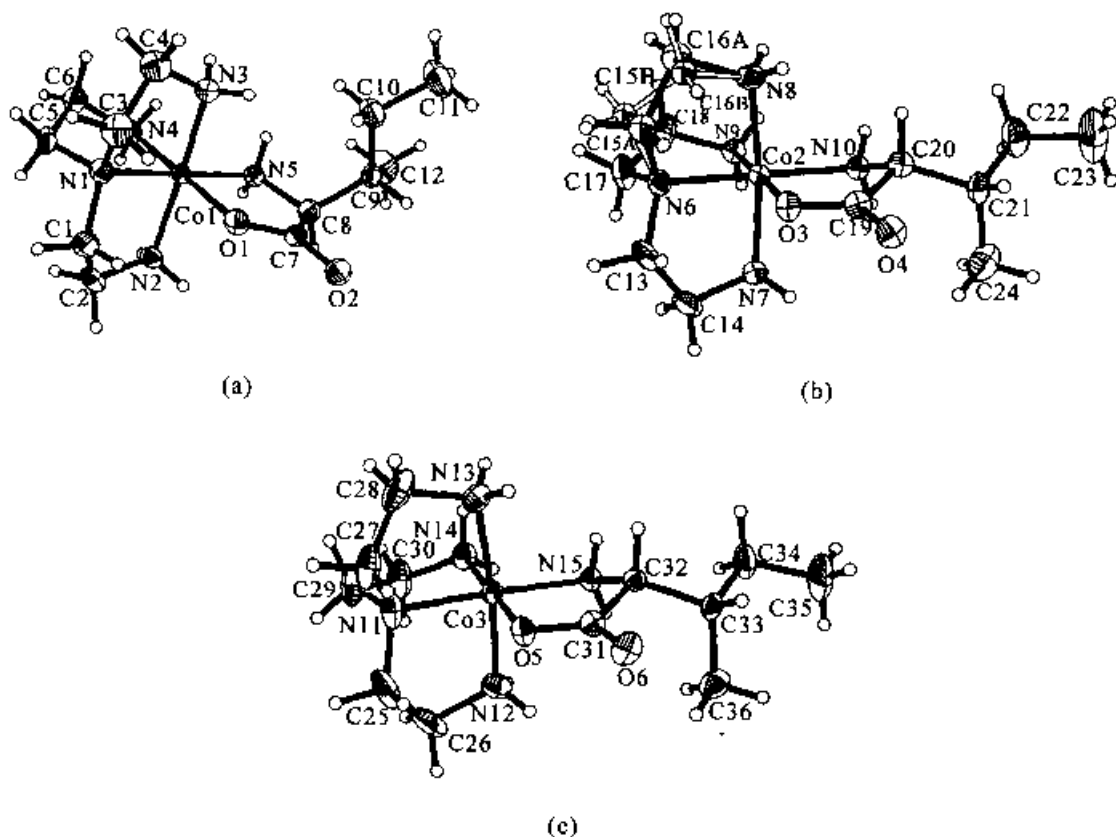
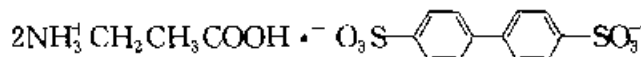


图 9.8 配合物 $[\text{Co}(\text{tren})(\text{dl}\text{-isoleucinato})](\text{ClO}_4)_2$ (▼) 独立单元中三个独立配离子的结构
 [(b)中无序的一套 C 原子所形成的键用空心键表示]

9.6 晶体结构与氢键及其表达



β 苯丙氨酸的4,4'-连苯二磺酸盐(IX)^[15](结构如上图所示)由 β -丙氨酸和4,4'-连苯二磺酸在水溶液中混合、挥发结晶得到,为无色片状晶体,用 Bruker Smart 1000 CCD、MoK α 光源、室温下收集数据,晶胞参数为

$$a = 5.4565(5)\text{\AA}, \quad b = 7.3922(7)\text{\AA}, \quad c = 13.4798(12)\text{\AA}$$

$$\alpha = 99.197(2)^\circ, \quad \beta = 90.039(2)^\circ, \quad \gamma = 101.465(2)^\circ, \quad V = 525.72(8)\text{\AA}^3$$

还原 $\theta \leq 26.4^\circ$ 以内数据,共得到3197个衍射点,其中独立衍射点2102个,强点1906个($I \geq 2\sigma$),数据经过用SADABS做吸收校正后 $R_{\text{int}} = 0.021$, $P\bar{1}$ 空间群,用直接法解出结构,最后的精修结果为 $R_1 = 0.035$, $wR_2 = 0.114$ (所有衍射点)。在独立单元中,含有一个完整的质子化 β -丙氨酸和半个4,4'-连苯二磺酸根离子,如图9.10所示, β -丙氨酸的羧基团通过经典的 $R_2^2(8)$ 型氢键形成二聚体。

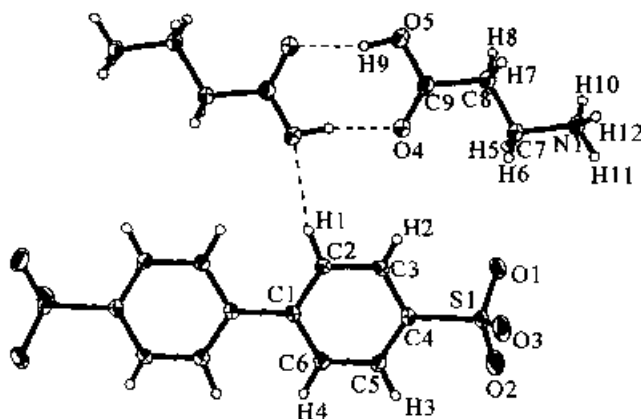
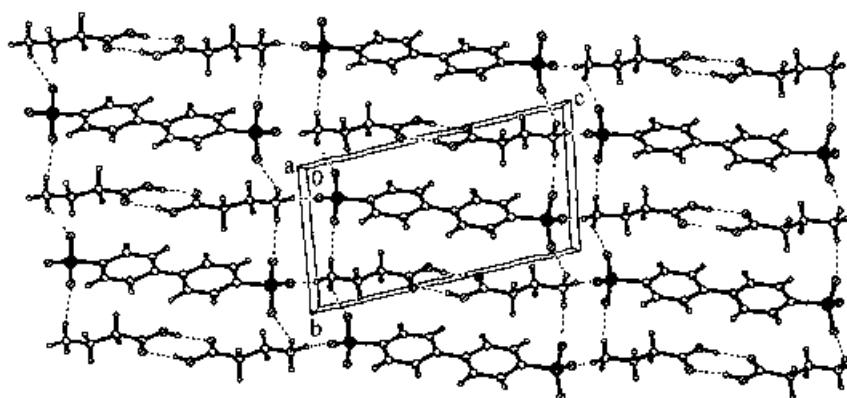


图 9.10 化合物(IX)的结构图(氢键用虚线表示)

该结构的有趣之处在于其堆积结构,两个往两头伸展的 $-\text{NH}_3^+$ 基团与4,4'-连苯二磺酸根离子的两个 $-\text{SO}_3^-$ 基团形成稳定的分子间氢键,其模式可以用 $C_2^2(6)R_4^1(12)$ 表示,整个结构在 bc 平面展开,形成有序的二维超分子结构,如图9.11所示。

在分子晶体工程、超分子固体化学和主-客体化学的研究中,人们所关注的晶体结构往往是晶体的堆积结构和分子间弱作用力模式,而不仅是传统的分子立体结构与构型和构象。而X射线单晶衍射法是揭示分子间弱作用力的重要(在大多数情况下是惟一的)手段。

为了简化晶体结构的表达,方便对不同化合物的晶体结构进行比较,M. C.

图 9.11 化合物(IX)沿 bc 平面的堆积图

Etter 提出了根据氢键单元的重复模式(环状、链状),重复单元中给、受体原子的个数,以及重复单元所有原子的个数等,用符号来表示分子间氢键的模式^[16,17],如 $R_2^2(8)$ 表示氢键模式为环状(R),重复单元中有两个氢键给体和两个氢键受体、重复单元中共有八个原子。D. R. Desiraju 提出了用“超分子合成子”(supramolecular synthon)的概念,以简化和表达晶体结构中重复出现的分子间作用结构单元^[18],如羧基间所形成的 $R_2^2(8)$ 型氢键是羧酸化合物晶体结构中常见的超分子合成子。读者可以查阅有关的原始文献以熟悉有关的术语的定义和使用。

9.7 具有孔洞结构的配位聚合物

化合物 $\{[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{tp})](\text{bpy})\}_n(\text{X})$ ^[19] (bpy = 2,2'-联吡啶; tp = 对苯二甲酸)是在水热条件下合成得到的, $\text{Zn}(\text{MeCO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_2tp , NaOH, bpy 和水以 1:1:2:1:1100 摩尔比混合搅拌 20min 后,转移到特氟龙衬底(Teflon-lined)的不锈钢容器中,加热到 200°C 并保持 25 天之后,以每小时 5°C 的速度冷却到室温,收集到浅黄色、大小约 3.2mm × 2.3mm × 1.5mm 的大块晶体,产率接近 60%。该化合物的组成通过元素分析、IR、热重(thermogravimetric analysis,简称 TGA)等得到验证。取大小为 0.83mm × 0.56mm × 0.46mm 的晶体,用 Siemens R3 四圆衍射仪在室温下、用 MoK_α 光源收集数据,晶胞参数为

$$a = 15.388(11)\text{Å}, \quad b = 21.963(11)\text{Å}, \quad c = 7.670(8)\text{Å}$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ, \quad \beta = 112.82(2)^\circ, \quad V = 2389(3)\text{Å}^3$$

在 $\theta \leq 25^\circ$ 内收集数据,共得到 2181 个衍射点,其中独立衍射点 2100 个,强点 1662 个 ($I \geq 2\sigma$),数据经 Lp 和吸收校正,系统消光规律显示晶体属于 C 格子,具有 c 滑移面,结构在 $C2/c$ 空间群、用直接法顺利解出,最后的精修结果为 $R_1 = 0.0603$, $wR_2 = 0.1741$ (强点)。在独立单元中,共有半个 Zn 原子、半个 tp 配体、半个配位的 bpy 配体和半个自由的 bpy 客体分子,Zn 原子的配位环境和 bpy 客体分

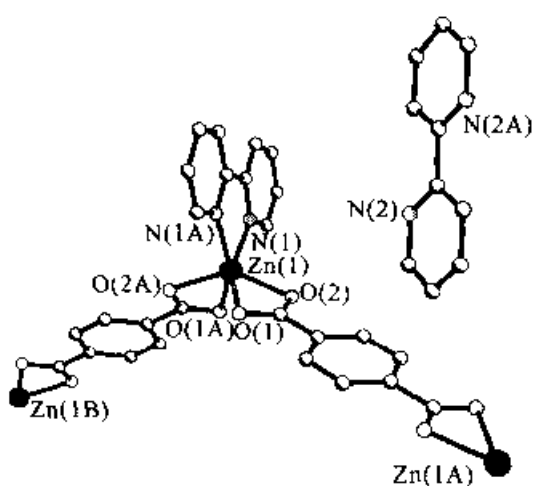


图 9.12 化合物 $\{[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{tp})](\text{bpy})\}_n(\text{X})$ 中 Zn 离子的配位环境与所包含的 bpy 分子结构

子的结构如图 9.12 所示。

Zn(II) 原子分别与两个对苯二甲酸和一个 2,2'-联吡啶配位, 形成畸变八面体配位环境, 其中的对苯二甲酸配体的另外一个羧基与其他的 Zn 原子配位, 形成一维的配位聚合物。

有趣的是, 如图 9.13 所示, 一维链通过 tp 配体间 C-H...O 型分子间氢键延伸为二维结构, 再通过 bpy 配体间的 π - π 堆积和 bpy 与 tp 配体间的 C-H...O 型氢键延伸成为有序的三维结构。该结构在与 c 轴平行的方向形成了大的通道, 如图 9.14 所示, 通道中占据了 bpy 客体分子。这些客体分子之间也有弱的 π - π 堆积作用。该化合物除去客体分子的空间填充图参见 7.4 节

图 7.7。

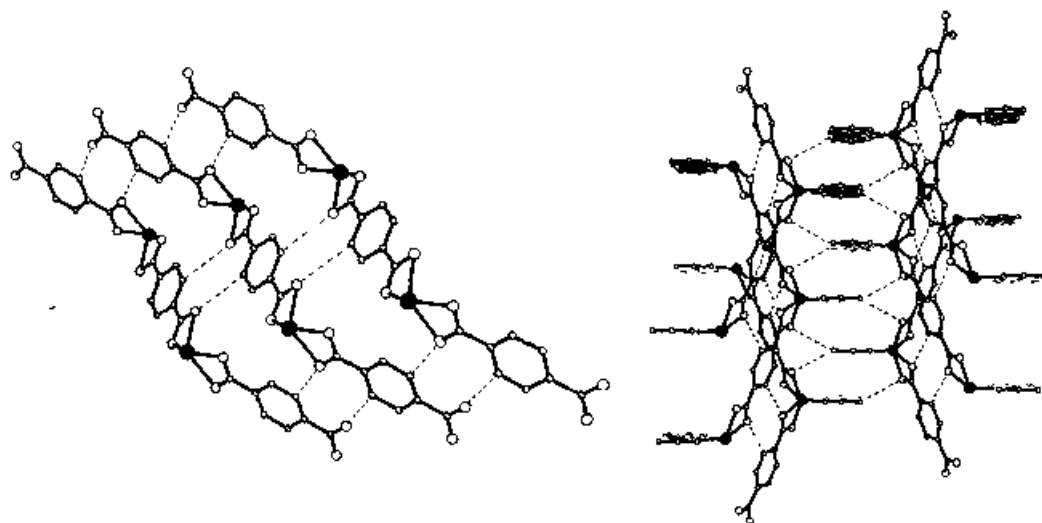


图 9.13 化合物 $\{[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{tp})](\text{bpy})\}_n(\text{X})$ 中, $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{tp})]$ 一维链之间的氢键和 π - π 堆积作用

在具有孔洞结构的化合物晶体结构中, 假如通道中的客体分子是一些溶剂小分子(如水、甲醇、乙醇等), 这些分子与主体框架通常没有较强的键合作用, 处于“流动”或无序的状态, 并将影响衍射点的质量, 表现为晶体不稳定(主体框架在溶剂分子挥发后坍塌)、衍射数据具有较高的 R_{int} 值、在高角度的衍射点强度明显降低等、晶体结构最终的精修结果差残因子偏大、“坏点”偏多。但是, 只要是主体框架能够被准确地确定和精修, 稍大的 R 值将不会影响结构的可靠性, 因此, 没有必要为了降低 R 值而删除“坏”的衍射数据或人为的降低数据的分辨率(把高角度数

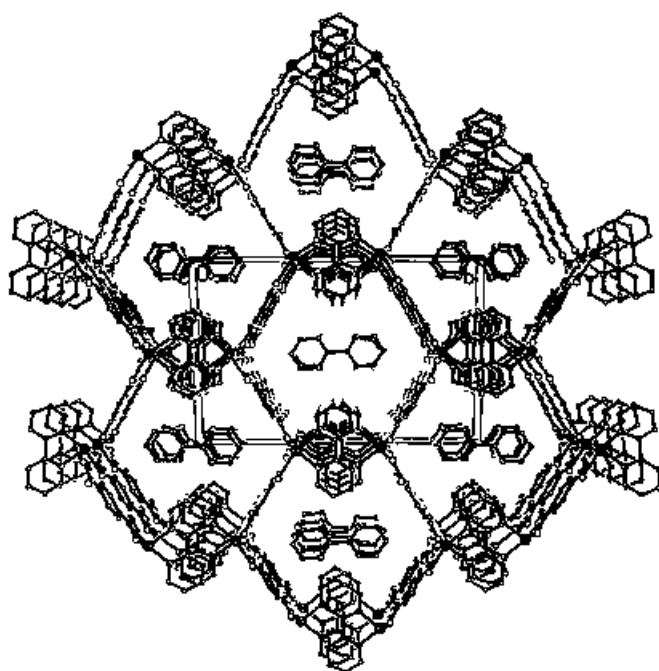


图 9.14 化合物 $\{[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{tp})](\text{bpy})\}_n(\text{X})$ 沿 c 轴方向的堆积图

据删除掉)。典型的例子如化合物 $\{[\text{Cu}_6(\text{tib})_8(\text{OH})_4](\text{OH})_8 \cdot 22\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{MeOH}\}_n$ (XI)^[20], 其主体框架是一个三维的配聚物, 所形成的通道中包含了大量的溶剂水和甲醇分子, 这些分子基本上都处于无序的状态, 该化合物具有较大的晶胞体积 $V = 5630.1(17) \text{ \AA}^3$, 在室温下, $\theta \leq 24.7^\circ$ 共收集还原得到 27562 个衍射点, 其中独立衍射点 9552 个, 强点 4316 个, 吸收校正后 $R_m = 0.0702$, 所属空间群为常见的 $P2_1/c$ 。精修的最后结果 $R_1 = 0.0920$, $wR_2 = 0.2710$ (强点), 这对于小分子晶体结构来讲, R 值偏大。但是, 该化合物的主体框架结构可以被精确地确定和精修, 最后的键长和键角的标准偏差都是在合理的范围内, 因此该结构仍由于具有重要的化学意义而被权威的化学杂志《化学通报》(*Chemical Communications*) 所接受发表。

弱的分子间作用力在构筑三维空间结构中有着决定性的作用。这些弱的作用力如果能按照一定的规律定向排列, 将能产生具有吸附、催化、储存、分离等具有重要应用前景的孔洞化合物, 而单晶结构分析是惟一能了解主-客体作用或吸附产生的机理的直接手段。

9.8 非缺面孪晶

非缺面孪晶(non-merohedral twinning)是最容易在收集数据初期被发现的孪晶, 主要的特征是通过正常的途径指标化得到的晶胞具有巨大的体积, 或根本无法

指标化(参见 6.4.6 节)。化合物[Co(tren)(*dl*-isoleucinato)](1,5nds)用 Bruker Smart CCD 在室温下、MoK α 光源收集数据, MATRIX 指标化得到的晶胞参数如下:

CELL 33.5332 52.0322 52.4337 94.1169 95.9727 100.9316 88945.805

CELLSD 0.1536 0.2392 0.2312 0.0585 0.1093 0.0879 1163.848

将所收集的部分衍射数据输入到由 Bruker AXS 公司提供的软件 RLATT, 可以看到衍射点分别属于两个不同的晶畴。收集更多的衍射点, 通过由 Bruker AXS 公司提供的 GEMINI 孪晶软件对两个晶畴分别进行指标化, 得到两个晶畴的晶胞参数如下:

晶畴 1, 在 497 个衍射点中有 367 个衍射点可用于指标化该晶胞

$$a = 9.507\text{\AA}, \quad b = 9.599\text{\AA}, \quad c = 15.397\text{\AA}$$

$$\alpha = 84.673^\circ, \quad \beta = 84.510^\circ, \quad \gamma = 80.607^\circ, \quad V = 1375.589\text{\AA}^3$$

晶畴 2, 在 130 个衍射点中有 102 个衍射点可用于指标化该晶胞

$$a = 9.490\text{\AA}, \quad b = 9.640\text{\AA}, \quad c = 15.389\text{\AA}$$

$$\alpha = 84.883^\circ, \quad \beta = 84.380^\circ, \quad \gamma = 80.562^\circ, \quad V = 1378.146\text{\AA}^3$$

这两个晶畴相应的取向矩阵, 以及这两个取向矩阵之间的关系(用旋转轴的取向与旋转角度表示)也同时被计算出来。按正常设置收集半球衍射数据, 根据两个不同的取向矩阵分别还原数据, 再将两套数据合并, 得到可用于结构解析的 HKL 数据, 并解出该化合物的结构。由于该晶体总体质量不高, 合并后的 R_{int} 接近 10%, 精修的结果并不理想, 但仍然可以确认分子中所有原子的位置。

随着单晶结构分析手段的常规化和面探测器的日益普及, 孪晶现象出现的频率也显得越来越高。虽然孪晶的数据处理比正常单晶烦琐, 但是, 通过专用的孪晶软件(参见 6.4.6 节), 大多数孪晶还是可以被解出结构的。

说明: 以上化合物除(II)和(XI)由合作者提供以外, 其他化合物均由作者的课题组合成。所有晶体衍射数据的收集和结构分析均由作者的课题组完成。

参 考 文 献

- [1] Sheldrick G M. SHELX97. Program for X ray Crystal Structure Solution and Refinement. Göttingen University, Germany, 1997
- [2] Chen C H, Cai J, Chen X M. Acta Cryst., 2002, C58: m59
- [3] Cai J, Chen C H, Liao C Z, et al. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2001, 1137
- [4] Lin Y, Shao Z, Jiang G, et al. Tetrahedron, 2000, 56: 9607
- [5] Flack H D. Acta Cryst., 1983, A39: 876

- [6] SHELXTL Reference Manuel, Version 5. 1, 1998
- [7] Zhang H, Cai J, Feng X L., et al. *Inorg. Chem. Comm.*, 2001, 4: 241
- [8] Cai J, Ng S W. Private Communication to CCDC, 2002
- [9] Hu X P, Cai J, Chen C H, et al. *Crystal Engineering*, 2001, 4: 141
- [10] Jacques J, Collet A, Wilen S H, *Enantiomers, Racemates, and Resolutions*. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1981
- [11] Moss G P. *Pure Appl. Chem.*, 1996, 68: 2193
- [12] Flack H D, Bernardinelli G. *Acta Cryst.*, 1999, A55: 908
- [13] Brock C P, Schweizer W B, Dunitz J D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113: 9811
- [14] Cai J, Hu X P, Chen C H, Ji L N. *Acta Cryst.*, 2001, C57: 394
- [15] Liao C Z, Feng X L, Yao J H, Cai J. *Acta Cryst.*, 2001, C57: 1215
- [16] Etter M C. *Acc. Chem. Res.*, 1990, 23: 120
- [17] Bernstein J, Davis R E, Shimon L, Chang N I. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34: 1555
- [18] Desiraju G R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34: 2311
- [19] Zhang X M, Tong M L, Gong M L, Chen X M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 138
- [20] Liu H K, Tan H Y, Cai J, et al. *Chem. Comm.*, 2001, 1008

第十章 SHELXTL 程序与结构解析和精修

本章主要介绍 SHELXTL 程序的主要功能、结构解析和精修的基本过程。SHELXTL 是由 Bruker AXS 公司提供的商业化软件,其中的主要部分 XS 和 XL 的功能与 SHELX 程序中的 SHELXS 和 SHELXL^[1] 基本一致,但 SHELXTL 增加了处理原始实验数据的子程序 XPREP、图形处理子程序 XP 等内容,具备衍射数据处理、结构解析和精修、画图以及准备发表文章用的各种表格等所有单晶结构分析所常用和必须的功能。

10.1 SHELXTL 主要子程序简介

XPREP: 处理由 Bruker 的 XSCANS 和 SMART 系统输出的衍射数据。该程序是为 SHELXTL 特别设计的,可用于确定晶体的空间群、转换晶胞参数和晶系、对衍射数据做吸收校正、合并不同颗晶体的衍射数据、对衍射数据进行统计分析、画出倒易空间图和帕特森截面图、输出其他子程序所需的文件等。以下段落中,“code”代表化合物的代码。

输入文件:从 SAINT⁺ (CCD)得到的衍射点数据文件 *code.raw* (已经被还原、尚未做吸收校正的数据), *code.hkl* 和 *code.p4p* 文件;或从 XSCANS(P4)得到的 *code.raw*, *code.p4p*, *code.psi* 文件

输出文件:用于输入 XS/XL 子程序、包含分子式和空间群等信息的文件 *code.ins* 以及衍射点强度数据文件 *code.hkl*;记录晶体空间群、晶体外观、衍射数据收集条件以及所使用的有关软件的文件 *code.pcf*;用于 XCIF 子程序的记录文件 *code.prp*

XS: 通过直接法或帕特森法计算出试验性的初始结构模型(初始套)。

输入文件:*code.ins*, *code.hkl*

输出文件:计算结果文件 *code.res*;记录文件 *code.lst*

XL: 根据初始结构模型(包括原子的种类、位置和原子位移参数)与观察到的衍射强度,对结构模型进行 F 或 ΔF 傅里叶合成计算和最小二乘法精修。

输入文件:*code.ins*, *code.hkl*

输出文件:*code.res*, *code.lst*, 以及由 *code.ins* 文件中的 ACTA 指令产生的晶体信息文件 *code.cif*, 结构因子(计算和观测值)文件 *code.fcf*

XP:检查 XS 和 XL 的计算结果、指认原子的种类和标号、观看分子结构模型和晶体堆积图、检查结构模型的“化学合理性”,同时根据发表论文的需要,画出最后结构模型的各种分子结构和晶体堆积图。

输入文件:*code.res*

输出文件:*code.ins*, 图形文件 *code.plt* (图形文件可以在 XP 中转换成 Adobe postscript, HPGL 或 HPGL/coreldraw 格式)

XCIF:根据结构模型的最后精修结果,产生发表论文所需要的各种表格。

输入文件:*code.cif*, *code.pcf*

输出文件:含有晶体结构数据、原子坐标、原子位移参数、键长、键角、扭曲角等数据的表格文件 *code.txt*, 结构因子文件 *code.fcf*

XPOW 和 XFOG:XPOW 根据 *code.hkl* 计算出晶体的粉末衍射图;XFOG 根据晶胞参数、空间群和原子坐标计算出模拟的 *hkl* 和衍射强度数值。

输入文件:*code.hkl*, *code.ins*

输出文件:*code.plt* (XPOW), *code.pow* (XFOG)

XPS:结合直接法和帕特森法,在晶胞中查找已知结构的分子片段(如苯环)的位置。

输入文件:包括分子片段的几何结构等信息的文件 *code.inp*, *code.pat*

输出文件:计算结果文件 *code.rep*, 记录文件 *code.lst*

XPRO:XL 程序与蛋白质结构分析的常用软件之间的界面软件。

输入文件:*code.lst*, *code.fcf*, *code.pdb*, *code.res*

输出文件:XPRO 提供了多达 24 种不同的功能,输出适用于 DENZO/SCALEPACK 等软件的不同格式文件、分析结果和图形文件

XWAT (Automated Water Divining):用于自动寻找蛋白质分子结构中水分子的位置,在小分子晶体结构分析中无须使用。

EDIT:对 *code.res*, *code.cif* 等文件进行文字编辑。

XSHELL:该程序是 1999 年由 Bruker AXS 公司推出的软件,具有 XL, XP 和 EDIT 的部分功能,最主要的特点是菜单式操作:用鼠标便可以观看和旋转结构模型,点击鼠标可以选择一系列原子并对其进行编辑(如删除原子、重命名原子、对原子重新排序、理论加氢等),自动储存经过编辑的结构模型并进行精修,精修结果立刻显示在屏幕上。在结构解析和精修的初始阶段,用该软件可以大大减少编辑结构和文件的时间。输入与输出文件与 XL 相同。

10.2.4 吸收校正

晶胞参数的精确度会直接影响吸收校正的效果,因此,在做各种吸收校正之前,必须确认得到的是正确的、精确度最高的晶胞参数。

经验吸收校正 用 Bruker Smart CCD 或更新型号的面探测器所收集的数据,在通过 SAINT⁻ 程序还原后,再用 SADABS 程序^[2] 做经验吸收校正。SADABS 程序首先读入 *code.raw* 文件,找出适合于精修吸收系数的衍射点,再次读入 *code.raw* 文件时,将会利用已经计算出的吸收校正参数,对每一个衍射点进行校正,并统计校正前后所选择强点的 R_{int} 值。通常情况下, R_{int} 在校正后会明显降低。而对于用点探测器所收集的数据,则通过收集另外一套 *code.psi* 衍射数据进行吸收校正,具体参见 4.6.2 节。

数字吸收校正 该校正方法是以测量晶体准确的外观为依据进行的,具体参见 4.6.1 节。该校正方法比较耗时,但通常能获得理想的校正结果。

片状的晶体一般比较适合采用经验吸收校正,而对于吸收较强的晶体,往往要结合上述两种方法才能获得好的结果。另外,采用体积较小、较为方正的晶体,也能在一定程度上减轻吸收的影响。

由点探测器所收集的数据,吸收校正一般在确定空间群和输入化学式后进行:

A [ent]

P [ent]

程序将会提出一些问题和参考选择,初学者一般都是认同程序的选择。接着的问题是选择吸收校正的模型,有 Lamina (适合于片状晶体) 和 Ellipsoid (适合于大多数晶体),假如是选择 Ellipsoid 模型,

E [ent]

输入吸收系数 μ 和晶体的平均直径 r , 以及需要校正的衍射数据文件名,程序便可以完成经验吸收校正。

10.3 XS

10.3.1 初始结构模型的建立

XS 用直接法或帕特森法解决相角问题,试验性地找出部分原子或重原子的位置。

直接法 (参见 5.4 节) 通过对较强衍射点的强度分布进行统计分析,找出三相角关系式等相关联的衍射点,从而得到最有可能的相角。直接法一般适用于有机分子和含有相对于其他原子“不太重”的金属原子的金属有机物或配合物,对

于含有第二过渡金属以上的重原子的金属有机物不太适合。同时,该法要求在中等至高角度有较多的可观测点。该法将计算出系列 Q 峰,并把强度最高的峰指认为所提供的化学组成中的重原子。通常这些尝试性的归属是不正确的,但是,峰间的相对几何构型大体上是正确的。

帕特森法(参见 5.3 节) 帕特森法尤其适合于独立单元中含有一个重原子的化合物,如过渡金属配合物、金属有机物和含有 P, S, Cl, Br, 和 I 等较重原子的有机物。它的输出通常是一系列重原子的位置,可以通过 XP 子程序中的 pick 指令对其进行取舍。

10.3.2 设置和运行 XS

XS 所需的输入文件是由 XPREP 程序产生的 *code.ins* 和 *code.hkl* 文件。在 *code.ins* 中,有一行由 XPREP 程序缺省产生的指令 TREF,表示用直接法解决相角问题,而同一个位置,用 PATT 指令,则表示用帕特森重原子法。下面是化合物 β -丙胺酸 4,4'-联苯二磷酸盐的 *code.ins* 文件,分别表示 XS 程序将通过直接法和帕特森法解决相角问题。

直接法:

```
TITL code in P-1
CELL 0.71073 5.4565 7.3922 13.4798 99.197 90.039 101.465
ZERR 1.00 0.0005 0.0007 0.0012 0.002 0.002 0.002
LATT 1
[SYMM]
SFAC C H N O S
UNIT 18 24 2 10 2
TREF
END
```

帕特森法:

```
TITL code in P-1
CELL 0.71073 5.4565 7.3922 13.4798 99.197 90.039 101.465
ZERR 1.00 0.0005 0.0007 0.0012 0.002 0.002 0.002
LATT 1
[SYMM]
SFAC C H N O S
UNIT 18 24 2 10 2
PATT
HKLF 4
END
```

code.ins 文件中的指令及含义:

- TITL 化合物的名称(或代码)及所属空间群的符号
- CELL 光源波长和晶胞参数($\lambda, a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)
- ZERR $Z, \text{esd}(a), \text{esd}(b), \text{esd}(c), \text{esd}(\alpha), \text{esd}(\beta), \text{esd}(\gamma)$
单位晶胞中所含分子个数 Z ; 晶胞参数的标准偏差
- LATT 晶格种类。1 表示简单格子 P ; 2 表示体心格子 I ; 3 表示菱面体格子, 4 表示面心格子 F , 5 表示 A 心格子; 6 表示 B 心格子, 7 表示 C 心格子。对于非中心对称的空间群, n 为负值; 对于中心对称的空间群, n 为正值
- SYMM 对称操作代码, 也即是国际空间群表中空间群的普通位置坐标, 可用于将单位晶胞中任意位置坐标 x, y, z 转换成其等效点的位置。对于具有较高对称性的空间群, 相应地有多行的对称操作代码。对于低对称性的三斜晶系, 该行被忽略
- SFAC 元素符号。提供在晶体中可能存在的原子种类。程序在计算时将根据元素符号查找每个原子的衍射能力。XS 和 XL 不“认识”在该行没有被定义的原子种类。每种原子对应于一个序号, 如 C, H, N 和 Cu 分别对应于 1, 2, 3 和 4 号原子。在 *code.ins* 和 *code.res* 文件中, 如果重新设置原子的种类, 必须同时修改原子的序号(原子坐标一行中, 接在原子符号后面的数字)
- UNIT 每种原子在单位晶胞中总的数目, 该行顺序必须与 SFAC 一致
- TREF 直接法
- PATT 帕特森重原子法
- HKLF # XS 和 XL 子程序从 *code.hkl* 文件读入衍射数据的格式。如, 当 # = 3 时, 被提示读入的是 F 和 $\sigma(F)$; 当 # = 4 时, 被读入的是 F^2 和 $\sigma(F^2)$
- END 结束指令
以下指令可以根据需要, 插入到 HKLF 指令前的任意位置
- MORE 0/1/2/3 改变 XS 计算结果输出文件中所提供的分析数据的详细情况。3 表示将提供最具体详细的计算结果数据
- OMIT 在 XS 或 XL 计算过程中, 忽略所指定的在一定角度范围、信/噪比或特定衍射指标的衍射点, 如 OMIT 50 将忽略 $\theta > 25^\circ$ 的所有衍射点, OMIT 1 2 3 将忽略衍射指标为 (123) 的衍射点
- ESEL 设置用于直接法计算的最小 E 值。缺省值为 1.2。假如直接法解不出合理的模型, 可以尝试 ESEL 0.9 或 ESEL 1.0, 通过减低 E 值的下限, 增加用于直接法计算的相对强点的数目
- EGEN 在指定分辨率 $d(\text{min})$ 至 $d(\text{max})$ 范围内, 没有记录到的衍射点将根据统计结果产生, 这些衍射点将被标记为“unobserved”

10.3.3 XS 计算结果的评估

XS 把计算结果显示在计算机屏幕或写在 *code.lst* 文件里, 其中 R 参数最能够直接地反映 XS 是否已经找到了合理或正确的结构模型。对于中心对称和非中心对称的空间群, 若原子随机地分布在晶胞之中, R 的理论值分别是 0.83 和

0.59,也就是说,若 XS 结果提供的 R 值不是大大地小于 0.50,则该结构解析计算结果没有任何意义。我们的经验是,若对于所有可观测衍射点, R 值在 0.30 以下,则该结构可以顺利解出。其他评估 XS 直接法计算结果的诊断指标还有 N_{qual} 和 CFOM 等,具体参见 5.4.6 节。

衡量 XS 结果合理性的另一个手段是通过 XP 程序,检查所计算出的原子或峰的位置是否构成合理的化学结构。

如果所收集的数据完整,质量较好,而尝试了直接法后仍未能给出合理的结果,主要的原因可能是选错了空间群或晶体是孪晶,这对于有经验的晶体学家可能也是很棘手的问题。对于初学者,可以通过检查以下几个参数,对衍射数据的质量、空间群和化学式的合理性进行初步的判断:

① R_{int} 值表示等价衍射点在衍射强度上的差异,理论上该值应该接近于 0。实际上,对于一套经过正确处理过的数据, R_{int} 值一般在 0.06 以下。如果 R_{int} 值在 0.10 以上,有可能所选择的晶格类型或空间群是错误的。如果晶体中含有吸收比较严重的原子,则有可能没有做好吸收校正。

② 对于中心对称和非中心对称的空间群, $\langle E^2 - 1 \rangle$ 值必需是在 0.968~0.736 之间。假如晶体中没有较重的原子,该值可以用于判断晶体所属空间群是中心对称还是非中心对称。假如 $\langle E^2 - 1 \rangle$ 值远离该合理的范围,如 $\langle E^2 - 1 \rangle = 1.5$ 或 $\langle E^2 - 1 \rangle = 0.6$,则晶体可能存在超对称性或孪晶(参见 5.4.2 节)。

③ 直接法对于较高角度衍射数据的质量比较敏感,若在分辨率 $1.1 \sim 1.2 \text{ \AA}$ (对于 MoK_α 光源, 2θ 角为 36°) 之间的衍射点,可观测点数目少于一半,则直接法通常很难解出正确的结果。如果重原子的坐标很靠近空间群中特殊位置,直接法也通常会失败。

④ 确认所提供的分子式是否正确。晶胞中非氢原子的平均体积大约是 17 \AA^3 ,对于由特别重的原子组成的晶体,该体积可以在 $20 \sim 30 \text{ \AA}^3$ 之间,对于高度有序的结构,如多环芳香族碳氢化合物,该体积大约是 13 \AA^3 。假如计算得到的非氢原子的平均体积太大或太小,则有可能是所提供的分子式不正确。对于金属有机化合物,经常发生的情况是配体与金属没有发生配位,用于衍射实验的晶体实际上是金属盐或有机配体的晶体,而非目标产物金属有机化合物的晶体。

可以通过下面的方法对直接法进行更进一步-步的尝试:

① *code.ins* 文件中,把 TREF 该成 TREF 2000,或更高的数值,增加直接法计算的次数,相应地将会增加计算机的计算时间。

② 在每次 XS 计算后,直接法将提供一系列可能的解及其诊断因子 CFOM (combined figure of merit),程序选择具有最小 CFOM 值的解。但在 *code.lst* 文件中,我们可以找到具有相近 CFOM 值的其他解(每个解都被随机指认了一个多位数号码,如 60366),可以通过 TREF-solution # (如 TREF-60366) 指令,再进行

一次 XS 计算,尝试能否得出合理的结构。

③ 如果在尝试了以上方法以后,还是无法得到合理的结构模型,最好是寻求有较多经验的同事或专家的帮助,或者生长较好质量的大单晶(减慢晶体生长速度,改变溶剂和结晶温度等方法)以收集高衍射质量的数据等。

④ 对于有经验的晶体学工作者,可以尝试降低所选空间群的对称性,最常见的例子是把空间群由 $P\bar{1}$ 改成 $P1$ (将对称中心去掉),得到原子坐标后,再将空间群改回 $P\bar{1}$,并通过对称操作得到相应的原子坐标,具体参见 6.4.4 和 9.1 节。

假如在晶体中含有较重的原子,如金属配位化合物,用直接法得不到合理的结构模型,可以尝试用帕特森重原子法。仔细检查 *code.lst* 文件中所列出的哈克尔峰表(参见 5.3 节),除原点峰以外,应该有一个以上的峰大大高出其他的峰值,且峰与峰之间距离在合理的范围内,才能计算出可靠的重原子的位置。使用帕特森法时,建议人工核查程序对帕特森峰的归属和计算结果是否合理,原因是对于具有几个峰高接近的哈克尔峰,程序可能无法根据具体的化学环境进行取舍,从正确或合理的哈克尔峰表计算出错误的结果(参见 9.1 节)。

10.4 XP: 结构模型的检查和修改

10.4.1 XP 子程序概述

XP 程序是用于检查 XS 和 XL 程序计算结果的图像界面,它把储存计算结果的文字文件 *code.res*(与 *code.ins* 文件类似)转换成直观的图形,并通过 *proj* 指令观看结构模型的立体结构、*pick* 指令删除或命名原子、*info* 指令列出原子和残峰的位置和强度、*bang* 指令计算并显示所指定的键长和键角、*pack* 指令观看堆积结构等。

每次运行 XP 子程序,XP 读入 *code.res* 文件的所有信息,也可以用 *read code.ins* 指令让 XP 子程序直接读入 *code.ins* 文件中的结构信息。操作结果用 *file* 指令储存在指定的文件(一般为 *code.ins* 文件)中,用于下一轮的结构精修计算。

10.4.2 使用 XP 子程序指认原子的一般方法

1. 分析和显示数据

进入 XP 程序

fmol [ent] 该指令把原子和 Q 峰的坐标转换成直观图形,计算并显示原子和 Q 峰间的连接。

info [cnt] 显示 *code.res* 文件中原子和 Q 峰的位置、原子位移参数和强度。最强的 Q 峰可能是还没有指认的真实原子。假如衍射数据的质量较好、解析合理,通常在强峰和弱峰之间有较清晰的分界。若是还没有进行各向异性的修正,在重原子周围会出现一些残峰或鬼峰(与重原子的距离在 1\AA 以内,这些残峰通常会在各向异性精修后消失)。可以把弱峰和靠近重原子的鬼峰用 *kill* 指令删除,并留意位移参数相对较

高结构模型的质量,具体参见 6.1.1 节。

10.5.1 结构精修的一些基本概念

衍射强度和结构因子 收集数据的软件测量每个衍射点的强度 I ,以及该衍射点强度的系统偏差 $\sigma(I)$,这些数据经过 XPREP 子程序转换成用于结构解析和精化的格式。对于非完美的晶体,如片状或针状的晶体,测量得到衍射强度 I 与结构因子的平方 F^2 成正比;对于各向大小相似,接近完美的晶体,衍射强度 I 与结构因子 $|F|$ 成正比。

基于 F^2 或 F 的精修 SHELXTL 建议采用基于 F^2 进行精修(参见 6.1.3 节)。对于大多数在实验室生长的不完美晶体,基于 F^2 进行精修较有优势,但是,基于 F^2 进行精修得到的 R_1 值将会略大于基于 F 进行精修得到的 R_1 值。

使用所有的衍射数据进行精修 由于精修速度与衍射点的数目和所修正的参数的平方成正比,过去计算机的计算速度比较慢,人们为节省计算时间通常只用部分的衍射数据对模型进行精修,尤其是只用强的衍射点 ($I \geq x\sigma(I)$, $x=2,3$ 或 4),现在已经不再建议这种做法,原因是弱的衍射点往往包含着重要的结构信息,把该部分信息去掉,可能会导致分析结果的系统误差。使用所有的衍射点会让 R 值变大,SHELXTL 会分别提供所有衍射点和强点的 R 值。通常如果没有特别的原因,不建议为了降低 R 值而使用 OMIT 指令把所谓的“坏点”删除。有经验的晶体学家可以删除一个或几个在较低角度、由于阻光器遮挡或其他机械原因而造成的误差较大或可信度较低的衍射点。

R 因子和 S 值 R_1, wR_2 和 S 值等参数能衡量结构解析和精修的进展,其定义参见 6.2.2 节。正常情况下, R_1, wR_2 会随着结构模型的完善而逐渐减小, S 值接近 1。

10.5.2 结构精修的基本过程

在设置好 *code.ins* 文件后,所有的 XL 计算都是由计算机完成,对于非晶体学专业或初学者来说,该过程有如“黑箱操作”。为了帮助初学者理解结构解析和精修的大致的经过,下面列出简单的步骤。必须注意的是,这些步骤的计算由程序完成,差值傅里叶电子云密度图的分析 and 结构模型的逐步完善则必须由人工参与操作 XP 程序完成。

- ① 读入晶胞参数、晶体空间群、分子式和衍射数据等信息。
- ② 程序利用已知的部分原子的位置和种类,计算出结构的部分正确位相。
- ③ 计算观察到的电子云密度图。程序结合计算得出的部分位相和测得的衍射强度,模拟出“观察”到的电子云密度图。

④ 计算差值傅里叶电子云密度图。程序把已经指认的原子从“观察”到的电子云密度中扣除,计算出差值傅里叶电子云密度图。

⑤ 在差值傅里叶图中,找出分子中其他原子的位置。

⑥ 计算改进的、精度较高的结构参数。程序根据衍射强度,对原子的坐标和原子位移参数进行精修。

⑦ 重复以上步骤④~⑥至分子中所有原子被指认、精修收敛。如何判别结构解析和精修已经完成和收敛将会在下面具体介绍。

10.5.3 结构解析和精修的典型步骤

下面列举结构解析和精修的步骤以及在每个环节需要注意的问题^[31]。

第一步:用 XS 和 XP 程序找出试验性的结构雏形(初始套)

一般情况下,先试直接法,后试帕特森法,用 XS 尝试找出一个结构雏形,并用 XP 评估其合理性。在该步骤结束时,应该确定至少一个(较重)原子的位置。对于大多数结构,在此阶段,只需确定大致的原子种类,如 N 或 O,及其大概的原子位置。指认较多其他原子或许可以加快结构解析的速度,但假如他们的种类和位置是不正确的,结果将适得其反。因此,在此阶段,建议只指认有把握的原子。

第二步:用 XL 和 XP 精修具有各向同性位移参数的非氢原子

在此阶段开始了多轮用 XL 进行各向同性精修的第一步。用 XP 确定 Q 峰的原子种类,通过 XL 对原子的坐标和各向同性位移参数(温度因子)进行精修,得到更精确的结构模型。如果一切顺利,在这个阶段结束时应该得到所有非氢原子的位置坐标和位移参数。注意:① 第一轮精修结束后,如果从 XS 得到的初始几个原子的位置是正确的, R_1 值应该远远低于 50%。② 在每一轮精修后,最好不要同时指认太多的没有把握的新原子,因为同时提供太多错误的结构信息可能导致修正无法继续进行。③ 在所有的非氢原子还没有作各向异性精修之前,最好不要试图指认氢原子。④ 在 Q 峰序列中,峰强度的衰减通常会有一个明显的变化,如从 Q7 的峰高 3.5 剧变到 Q8 的峰高 1.4,暗示着在 Q7 以前可能是真实的原子峰,而 Q8 以后的峰是氢原子峰或鬼峰。⑤ 在含有较重原子的晶体中,在做各向异性精修之前,在重原子周围($\sim 1\text{\AA}$)可能会出现较高的 Q 峰,可以将这些峰删除或在 *code.ins* 文件的原子序列之前加入 *anis n* 对 *n* 个重原子先进行各向异性精修以消除这些鬼峰。⑥ 通过 XP 中的 *info* 指令列出原子的位移参数以检查原子种类的指认是否正确,具体参见 6.4.1 和 6.4.2 节。相同种类的原子,尤其是当它们的位置接近或是在同一个基团上时,应该具有接近的位移参数。如果位移参数偏高,该原子可能是具有较少电子数的原子(如 Cl 应该是 O);如果位移参数偏低,该原子可能是具有较多电子数的原子(如 O 应该是 Cl)。同时,还可借助原子的化学环境,如与其成键的原子种类和几何构型,判断有疑问原子的种类。保险的做法是删除

具有太高位移参数的原子,观察该原子在下一轮的差值傅里叶图中是否出现。

⑦ 用 `proj` 和 `bang` 指令检查原子的组合是否具有合理的三维空间结构、键长和键角是否在合理的范围内。

第三步:用 `XL` 和 `XP` 对所有非氢原子进行各向异性精修

在该阶段,通常通过一轮 `XL` 把所有非氢原子转换成各向异性的椭球体以更贴切地表达电子云的分布情况。注意:① 除重原子外,各向异性精修最好在找出所有的非氢原子并已经做了各向同性的精修后才进行。② 在 `code.ins` 文件中加上 `anis` 指令把所有的非氢原子都转换成各向异性。③ 在下一轮的 `XL` 计算后, R 因子将会有明显的降低。④ 假如其他非氢原子稍后被指认,必须重复②将其转换成各向异性。⑤ 假如衍射数据较少,如数据与精修参数之比低于 7 或 8,则一般只能选择较重的原子进行各向异性修正。假如这种方法仍未能提高数据与修正参数之比,必须考虑限制一些较为刚性的基团(如苯环)的可变参数。⑥ 假如部分基团的原子具有较大的位移参数,做各向异性精修后原子的位置或位移参数可能会有较大的变动,表明这些基团在一定程度上无序,必须考虑对其进行限制性或强制性精修,参见 6.4.3 节。

第四步:用 `XL` 和 `XP` 计算/指认并精修氢原子

通过用 `XP` 从 Q 峰中找出可能的氢原子位置,或计算出理想化的氢原子位置。该阶段通常包括用 `XL` 做几轮精修计算。注意:氢原子位置的确定和精修没有统一的方法,可根据具体情况采用不同的策略。对于具有确定立体结构的有机分子或基团,我们一般采用理论加氢,并将氢原子依附于其母原子(parent atoms)进行精修;对于无法进行理论加氢的原子,如水分子,将尽量从差值傅里叶图中找出氢原子,参加精修的参数将视具体的数据质量情况而定,参见 6.3.3 节。

第五步:用 `XL` 精修更多的晶体学参数

该步骤通常在 `code.ins` 文件中编辑加入希望进行精修的参数指令,然后用 `XL` 进行几轮精修计算。注意:① 根据 `XL` 输出文件的提示,在 `code.ins` 文件中写入 `EXTI` 指令对消光效应参数(extinction parameter)进行精修,参见 6.4.7 节。② 在 `code.ins` 文件中加入 `SIZE`, `HTAB`, `CONF` 和 `ACTA` 指令,让程序精修和计算出用于作表的各种结构参数。将 `BOND` 改成 `BOND $H` 可以计算出包括氢原子在内的各种键长和键角。③ 在接近收敛时,将 `code.ins` 文件中的 `WGHT` 数值改成 `code.res` 中所建议的数值,将大大降低 wR_2 值并使 `GOOF` 值更接近于 1。

第六步:收敛

结构解析完毕意味着对所有的目标参数进行了精修,且精修结果收敛。收敛意味着进一步的 `XL` 计算所改变的原子的位置坐标、位移参数、占有率等参数在目标值范围内。现在《晶体学报》(*Acta Crystallographica*)对收敛的标准是,被精修的参数最大绝对漂移(maximum absolute value of the shift)值在 0.1 以内。但是这个标

准普遍被认为定得太低,通常如果数据的质量较好、没有明显的无序、或无序的部分得到适当的模拟和限制,该值可达到 0.001 以下,而平均的漂移值几乎为零。

10.5.4 绝对结构/构型的确定

如果晶体数据质量足够“好”,且晶体中有比较重的元素,则可以确定属于非心空间群晶体的绝对结构。对于手性分子,则可以从晶体的绝对结构确定其绝对构型。“好”的数据的标准如下:高的信/噪比和数据/参数比(在 9 以上);收集足够多的 Friedel 对(对绝对结构敏感的衍射点);具有足够强的反常散射元素的存在。用 CuK_α 射线收集的比较好的衍射数据,如果分子不是由单一元素组成(不包括氢原子),则通常可以确定绝对构型。用 MoK_α 射线收集的衍射数据,则分子中必须含有周期表中不同行的元素或重于 P 原子的元素才可以确定绝对结构/构型(参见 6.4.5 节)。

程序通过计算 Flack 参数 x 及其标准不确定度 u 判断晶体的绝对结构能否被确定,以及所精修的绝对结构是正确的还是相反的^[4~6]。 $u > 0.3$ 表示晶体没有足够强的反常散射能力(weak inversion-distinguishing power),绝对结构不能被确定; $u < 0.04$ 表示晶体具有很强的反常散射能力,绝对结构可以被确定; $u < 0.1$ 表示晶体具有较强的反常散射能力。假如 u 足够小,所精修的又是正确的绝对结构模型,则 Flack 参数 x 应该为 0;相反, $x = 1$ 。在大多数情况下,可以通过将所有原子坐标乘上 $(-1, -1, -1)$ 的方法将绝对结构翻转,如在 *code.ins* 文件中加入 `move 1 1 1 -1` 指令,其中例外的 7 个极性空间群则采用如下指令实现绝对结构的翻转^[7]:

```

Fdd2      move .25 .25 1 -1
I41      move 1 .5 1 -1
I4122    move 1 .5 .25 -1
I41md    move 1 .5 1 -1
I41cd    move 1 .5 1 -1
I $\bar{4}$ 2d    move 1 .5 0.25 -1
F4132    move .25 .25 .25 -1

```

对于 11 对含有 3, 4 和 6 次螺旋轴的对映异构空间群(enantiomorphous pairs),则除了翻转绝对结构外,还必须将空间群转变成其对映异构空间群,如 $P3_1$ 空间群应变为 $P3_2$ 空间群, $P4_1$ 空间群应变为 $P4_3$ 空间群等(参见 6.4.5 节)。

10.5.5 最终结构模型的检查

如何确定最后结构是否正确是 X 射线衍射结构分析过程中最具挑战性和需要经验指导的环节。有时得到的比较精确的结构实际上是错误的,原因是定错了

空间群。据统计,在发表的结构中有 10% 的结构存在不同程度的错误。对于非晶体学专业的化学工作者,可以通过检查结构的化学合理性从而避免可能的错误(参见 6.4 和 6.5 节)。

1. 检查图形

用 XP 的 proj 指令旋转分子,从各个角度检查是否有与众不同的键长、键角,尤其注意分子间是否有罕见的短距离接触。

2. 检查键长参数

仔细检查用 XP bang 指令产生的键长、键角表,以及 XCIF 产生的参数表格,找出与众不同的键长(太短或太长)、键角和非成键原子间异乎寻常的短距离接触,与手册、文献以及表 7.1、7.2 所报道的特征键长键角数值比较,如果结果相差很远,很有可能是在结构解析过程中某个环节出错。假如化合物的结构确实具有与众不同的结构参数,最好能用其他方法进行佐证。

3. 检查移位参数

在分子中位置相邻、具有类似种类的原子的位移参数值应该接近。异乎寻常的大或小意味着你可能错误地指认了原子的种类,或者是该位置只是被部分占据,或者该原子严重无序,具体参见 6.4.2 节。在通常情况下,原子越靠近分子中心,如配位化合物中的金属离子,其位移参数值越小,而在分子边缘的原子,往往具有较大的位移参数值。刚性基团如羰基、羧基或烯烃基的原子一般都具有相似的各向异性椭球形状。假如较高的 Q 峰反复出现在“坏”原子的周围,则可以将“坏”原子删除,将 Q 峰指认为目标原子再进行精修,或者将“坏”原子删除后进行 XL 精修,重新在差值傅里叶图中找出目标原子的位置。假如在反复进行以上计算后仍然无法得到理想的原子参数,则可能遇到了棘手的问题,如无序或空间群出错。

4. 残余电子密度

质量较高的结构在精修完毕后,差值傅里叶图中残余电子云密度的峰/谷最高值通常在 $\pm 1e\text{\AA}^{-3}$ 以内(参见 6.3.7 节)。假如残余的电子云密度偏高,如超过 $\pm 2e\text{\AA}^{-3}$,则可能还有原子没有被指认,或没有做好吸收校正。

5. 其他参数

在 CIF 文件中,还列出了衍射点角度的最大和最小值、衍射点个数与理论值相比较的完整程度(completeness)。衍射角度与光源有关,一般没有明确规定上下限,但相应的分辨率一般应该高于 0.9\AA (参见 4.3.5 节),而数据完整的程度一

般必须在 95% 以上。

10.5.6 R_1 , wR_2 和 S 的局限性

在结构精修过程中最常用的统计参数是 R_1 , wR_2 和 S 。残差因子 R_1 和 wR_2 在精修过程中必须逐步逼近零, 结构精修完毕时, R_1 和 wR_2 值通常分别接近 0.03 和 0.1。 S 值或 GOOF (goodness-of-fit) 应该接近 1。 较低的 R_1 和 wR_2 值通常可以说明较好的衍射数据, 但不能确保所精修的是正确的结构模型。 假如所选用的空间群对称性比实际的低, 则仍然可以解出合理的分子结构。 相反, 较高的 R_1 和 wR_2 值并不一定表明结构得不到合理或正确的解析和精修。 影响 R 因子的因素有很多, 如晶体衰变和局部无序等, 尤其是含有大量无序溶剂分子的化合物。 而且, 可以通过人为删除“坏点”和实验值与计算值差别较大的衍射点等方法降低这些参数。 因此, 对于 R_1 , wR_2 和 S 等参数必须谨慎对待, 其数值大小不能作为衡量结构模型是否正确、是否准确的惟一依据。

10.5.7 XL 和 XS 常用指令与实例

指令	含 义
<ctrl d>	安全地终止 XL 和 XS 运算, 计算结果将会被保存在指定的文件
<ctrl c>	强制性终止 XL 和 XS 运算, 计算结果将不被保存
ACTA	产生 CIF 文件
AFIX	将原子坐标强制性地固定在指定的位置上, 或在指定的位置产生原子(如氢原子相对于其所连接的重原子)
ANIS	ANIS 让所有在指令后的非氢原子按各向异性进行精修; ANIS n 让指令后的前 n 个原子按各向异性进行精修; ANIS atoms 让指令后所指定的原子按各向异性进行精修
BOND	计算键长和键角。 BOND \$H 计算包括 H 原子的键长和键角
CELL	晶胞参数
CONF	计算扭角
DELU	限制所指定的原子具有接近指定范围内的位移参数
DFIX	限定两个指定原子间的距离
EADP	给两个或多个原子指定相同的各向同性或异性的位移参数
END	所有的 XS/XL 指令已经输入完毕
EQIV	和 HTAB 指令一起, 提供分子内和分子间有键合作用的原子的对称性代码
EXTI	在非氢原子进行各向异性修正后, 根据 XL 计算结果的提示, 在 code.ins 文件中插入 EXTI 指令对晶体的消光效应参数进行精修

续表

指令	含 义
EXYZ	让两个或多个原子具有相同的原子坐标(如矿物中不同的金属原子占据相同的位置)
FLAT	限制所指定的原子在相同的平面上
FMAP	所计算傅里叶图的类型。缺省值 2 表示计算差值傅里叶图
HFIX	限制氢原子在固定的位置上
HKLF #	衍射强度数据的格式。HKLF 3 表示强度数据为 F 和 $\sigma(F)$, HKLF 4 表示强度数据为 F^2 和 $\sigma(F^2)$ 。矿物晶体通常用 HKLF 3 进行计算,合成晶体通常用 HKLF 4 进行计算。
HTAB	只用 HTAB,表示在 <i>code.lst</i> 文件中列出所有可能的氢键;若 HTAB 后面指定了形成氢键的两个原子名称,结合 EQIV 指令,表示将该氢键列在 <i>code.cif</i> 文件中,为做氢键表格做准备
L. S.	指定 XL 中用最小二乘法进行精修的轮数。在结构解析过程中通常用 3~4 轮精修,在最后阶段用 10~20 轮精修以使参数收敛
LATT	LATT n 表示晶格的类型,如 $n=1$ 为简单格子,2 表示体心等。 n 为负数表示所选择空间群是非中心对称空间群。
LIST	让程序将 h, k, l, F_o 等值保存成特定表格,通常用于准备其他程序的输入文件
MORE	2 和 3 用于指定在 <i>code.lst</i> 文件中所保存的计算结果的详细程度,3 表示所保存的数据最为详细。
OMIT	忽略指定的衍射点,可以是基于衍射角度、信/噪比和 hkl 值
PLAN	指定在 <i>code.lst</i> 和 <i>code.res</i> 文件中所计算和列出的 Q 峰的个数
REM	在 REM 后面是作为执行者的评语被保留的文字,将不被 XL 程序执行
RTAB	和 EQIV 一起提供分子内和分子间有键合作用的原子的对称性代码
SFAC	晶体中存在的原子的种类。前两个元素通常为 C 和 H (如果存在的话)。程序在进行计算时,将根据元素的种类查找散射因子数据
SHEL	指定所用衍射数据的分辨率
SIMU	限制在一定范围内的原子具有相同的位移参数
SIZE	晶体三个方向的大小,以 mm 为单位,程序将据此计算最大/最小的 X 射线透过率
SUMP	限制几个原子的占有率总和为特定的数值
SWAT	主要用于蛋白质晶体结构中游离的溶剂分子(如水分子)的精修,在小分子结构精修过程中较为少用
SYMM	所属空间群的对称操作,它们是《国际空间群表》中所属空间群的普通位置。这些对称操作可以将晶胞中的原子转移到等当点上
TEMP	衍射数据收集的温度(摄氏),程序将根据该温度设定位移参数的起始值
TITL	晶体样品的编号(或名字)和所属空间群符号

```

S1  4  0.250449  0.523953  0.071788  11.00000  0.01695  0.02054 =
      0.03013  -0.00145  0.00098  0.00073
O1  3  0.201576  0.399858  0.172979  11.00000  0.02684  0.02730 =
      0.03815  -0.00104  0.00872  -0.00221
O2  3  0.202050  0.498620  -0.065540  11.00000  0.02428  0.04016 =
      0.03384  0.00033  -0.00646  0.00049
O3  3  0.258616  0.735268  0.114477  11.00000  0.02629  0.02148 =
      0.05269  -0.00508  0.00504  0.00219
O1W 3  0.120201  0.031570  0.122813  11.00000  0.02265  0.02248 =
      0.03639  -0.00155  -0.00605  0.00081
H1WA 2  0.147007  0.136366  0.133767  11.00000  0.04610
H1WB 2  0.163718  -0.062332  0.130151  11.00000  0.04626
O2W 3  -0.089485  0.162952  0.167535  11.00000  0.02768  0.02853 =
      0.02688  -0.00004  0.00431  0.00430
H2WA 2  -0.130248  0.064932  0.206537  11.00000  0.03971
H2WB 2  -0.122683  0.250996  0.140457  11.00000  0.04988
O3W 3  0.023845  0.263721  -0.091946  11.00000  0.03323  0.02968 =
      0.03318  0.00983  -0.00768  -0.00996
H3WA 2  -0.001249  0.279499  -0.175936  11.00000  0.05874
H3WB 2  0.078564  0.338540  -0.085245  11.00000  0.06153
C1  1  0.375227  0.429833  0.066849  11.00000  0.01827  0.02165 =
      0.02478  -0.00058  -0.00054  0.00167
C2  1  0.398263  0.253451  0.135832  11.00000  0.02446  0.02466 =
      0.03369  0.00486  0.00192  -0.00041
AFIX 43
H2A 2  0.348491  0.184089  0.179704  11.00000  -1.20000
AFIX 0
C3  1  0.497133  0.176737  0.140548  11.00000  0.02901  0.02628 =
      0.03838  0.01241  0.00051  0.00642
AFIX 43
H3A 2  0.512056  0.055468  0.186185  11.00000  -1.20000
AFIX 0
C4  1  0.428588  0.720888  -0.078554  11.00000  0.02309  0.02726 =
      0.03433  0.00720  0.00056  0.00740
AFIX 43
H4A 2  0.363154  0.771062  -0.085351  11.00000  -1.20000
AFIX 0
C5  1  0.449752  0.539179  -0.003958  11.00000  0.01835  0.02054 =
      0.02367  0.00027  -0.00058  0.00245

```

```

HKLF 4
REM 05292 in P2 (1) /c
REM R1= 0.0317 for 2254 Fo > 4sig(Fo) and 0.0341 for all 2468 data
REM 140 parameters refined using 0 restraints

END

```

10.6 XP: 画图

XP 具有强大的图形功能, 可以通过多个指令的灵活配合, 画出各种不同的分子图和堆积图。必须指出的是, 由于分子图和堆积图有大量的组合和变化, 使用者必须根据所希望表达或说明的问题, 画出相应的图形。

10.6.1 用 XP 画图的实例

下面以化合物 $[\text{Cu}_2(\text{trenH})_2\text{Cl}_2](1,5\text{nds})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (参见 9.1 节) 为例子介绍 XP 画图的典型方法。

1. Cu^{2+} 的配位结构图

FMOL less \$Q [ent]	从 <i>code.res</i> 文件读入所有非 Q 原子
UNIQ Cu1 [ent]	只保留与 Cu1 原子有成键作用的原子
GROW [ent]	由于配离子具有中心对称性且对称中心的位置与晶体的特殊位置一致, 独立单元中只有一半分子, 必须通过 GROW 指令产生另一半分子, 才能显示配离子完整的结构图
MPLN/N [ent]	计算出原子重叠最少、最清楚的取向
LABL 1 450 [ent]	原子序号的标注不用括弧, 标注字体的大小为 450 号
TELP 0 -30 0.05 less \$H [ent]	画椭球图 (具有 30% probability), 键的半宽度是 0.05, 忽略氢原子。程序将要求键入保存图形的文件名 (如 moll)
RASD L [ent]	设置打印机类型
RAST moll [ent]	打印 moll.plt 文件
DRAW moll [ent]	将 moll.plt 文件转换成其他格式

在准备配位化合物中金属离子的配位环境时, 有时为了显示弱的配位键, 可以通过 link 指令 (如 link Cu1 Ow1) 将两个原子强制性连接。

2. 堆积图

```
FMOL LESS $Q [ent]
```

GROW [ent]	
MATR 1 [ent]	图形取向为 a 轴方向垂直于屏幕平面(2 和 3 将分别代表 b 和 c 方向)
PBOX 15 4 [ent]	定义堆积图的格子大小
PACK [ent]	按指定的方向、在指定的格子空间中填充所有的分子或原子团, 用 sgen/fmol 选项保存显示的所有原子坐标
PROJ [ent]	投影当前原子
LABL 0 [ent]	无须标注原子
TELP CELL [ent]	画出带晶胞的图形, 程序将要求输入文件名(如 cell1)
RAST cell1 [ent]	打印 cell1. plt
DRAW cell1	将 cell1. plt 文件转换成其他格式, 例如 HPGL 格式, 可用于插入 WORD 格式文件

Pack 将同时显示分子间的弱作用, 如氢键、 $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 、 $\text{Au}\cdots\text{Au}$ 、弱配位键等, 通常用虚线表示。为了清楚表达这些分子间的弱作用如何延伸成二维或三维空间结构(参见 9.6 节), 必须对 pack 所产生的分子或碎片进行取舍, 通常用 pack[ent] 产生的、位于屏幕右方的 Scan Mols 键, [ent] 删除、空格键保留所显示的分子(离子)。为了简化堆积图, 在 pack 之前, 通常会先排除一些组分, 如反离子或溶剂分子等, 但在图形说明中一般应该注明所省略的组分。对于较为复杂的结构, 由于原子严重重叠, 准备一个理想的堆积图通常需要花费较多的时间。

3. 空间填充图

空间填充图能直观地显示具有通道或孔穴的晶体结构。在准备堆积图前, 一般先把通道或孔穴中的客体或溶剂分子排除, 用 pack, proj 得到理想的堆积图后, 用 spix 显示空间填充图, sfil 产生并保存空间填充图, 参见 7.4 节和图 7.5。

10.6.2 XP 的常用指令

指令	含 义
ARAD	用于画空间填充图时指定原子的半径
ATYP	指定分子中的原子将如何在 telp 中被表示。常用的格式是: ATYP type color KEYWORDS type code 可以是 -4~10 间的任意值 Color code 可以是 0~10 间的任意值, 如 0 为黑色, 1 为绿色等 KEYWORD 用于指定所定义的原子, 如 \$Cu (所有的铜原子), Cl to C12 等
BANG	显示所有的键长和键角; BANG/L 将键长键角打印出来; BANG \$atom 将与指定的原子有关的键长和键角列出

续表

指令	含 义
CELL	显示晶胞参数
CENT	计算并显示所指定原子的中心位置,如 CENT C1 to C5 将计算这 5 个原子的中心点坐标
DIAG	画出带有原子标记的分子图并保存为 diag. plt 文件,同时显示于屏幕的右上角
EDEN	计算电子云密度分布图
ENVI	ENVI delta KEYWORDS 计算出 KEYWORDS 所指定原子与在其半径加上 delta 值范围内所有原子或 Q 峰的距离。该指令对于寻找氢键、相邻分子间的短距离接触等非常有帮助
EXIT	退出 XP 程序
FILE	将操作结果保存在 code. ins 文件
FMOL	这通常是进入 XP 程序后使用的第一个指令,它从 code. res 文件读出品胞参数和原子坐标等信息,并建立起原子间的连接方式。当两个原子间的距离小于两个原子的半径之和加上 delta 值时,这两个原子被认为是有成键作用。缺省的 delta 值是 0.5。FMOL 0.6 表示 $\text{delta}=0.6\text{\AA}$
FUSE	FUSE delta 将所有原子“融合”到指定的 $\text{delta}\text{\AA}$ 范围内。该指令通常在 push 指令(把原点调整到适当的位置)后使用,目的是把所有原子“集合”成最少个数的分子碎片
GROW	GROW delta KEYWORDS 利用晶体的对称性,找寻出对称相关的原子并组装出完整的分子,delta 的缺省值是 0.5\AA 。当分子或原子位于特殊的位置时,使用该指令可以产生完整的分子
HADD	对于指定的原子,如 C, N 和 O 原子,按理论值(或设计值)添加氢原子,缺省的距离是 $\text{C-H}=0.96\text{\AA}$, $\text{N-H}=0.90\text{\AA}$, $\text{O-H}=0.89\text{\AA}$ 。缺省的位移参数是 0.5(甲基和羟基),1.2(其他大多数基团)。如果不指定加氢的类型,程序会根据原子周围的环境(尤其是键长)加氢,这通常会出错,使用者在每次加氢后都必须检查其化学合理性。加氢的类型可以通过以下方法定义:HADD type, type=1;三级 CH; 2;二级 CH_2 ; 3;甲基 CH_3 ; 4;芳环 CH 或酰胺 NH; 8;OH; 9;末端 CH_2 或 NH_2
HELP	求助指令,键入 help 后 XP 会列出所有的指令;HELP 具体指令(如 HELP fmol)将显示 fmol 指令的具体功能和用法
INFO	在荧幕上显示所有原子和 Q 峰的坐标和位移参数等信息,INFO/L 将以上信息送往打印机打印
INVT	将所有的原子通过原点倒反,主要用于对映异构体的转换。INVT $x y z$ KEYWORDS 让 KEYWORDS 指定的原子通过点 x, y, z 倒反

续表

指令	含 义
OFIT	用于拟合所指定的原子与储存在文件中的结构模型,在 OFIT KEYWORDS 后,程序将要求输入保存结构模型的文件名。该指令可用于比较相关分子的几何结构
ORTH	ORTH filecode 将荧幕上显示的分子坐标转换成直角坐标并保存为 filecode 文件。所产生的文件可直接输入到其他软件,如 Chem3D
PACK	用于产生晶体堆积图,在由 PBOX 指令所定义的体积空间里通过对称操作产生分子或碎片。在获得理想的堆积图后,可通过菜单中的 SGEN/FMOL 键保存所有原子,并可用 PROJ 或 TELP 指令对所保存的原子进行图形操作,也可用 FUSE 指令将由对称操作所产生的原子删除
PAGE	在两个打印内容之间加入一空白页
PBOX	PBOX width depth Xc Yc Zc 定义 PACK 指令所需格子的宽度和深度,高度是宽度的 0.75 倍,格子将包括至少有一个原子在格子中的分子,Xc Yc Zc 定义格子中心的位置,缺省值是 0.5,0.5,0.5。如 PBOX 30 10 0 0 0 表示中心位于原点的、大小为 $30\text{\AA} \times 10\text{\AA} \times 22.5\text{\AA}$ 的格子
PERS	显示分子球棍模型的透视图
PGEN	产生多面体结构,为 POLY 和 POLP 指令准备数据
PICK	PICK KEYWORDS 用于指认 Q 峰、重新命名原子、改变原子的种类等。空格键表示保持原有的命名,[ent]删除原子,[/]保存用 pick 所做的工作。PICK/H[ent] 将标注所有原子,包括氢原子
POLP	显示多面体结构并形成图形文件
POLY	显示多面体结构
POST	POST file code 将图形和文字一并保存(可用于准备海报)
PREV	将分子转回原先的取向
PRINT	将结果输出到打印机
PROJ	旋转目标图形,可以是分子图和堆积图
PRUN	PRUN nb (or d1 d2) KEYWORDS 指定画图时原子最多的成键数目 nb,或成键的范围 d1-d2。如 PRUN 4 Cu1 表示 Cu1 原子的成键数为键长最短的 4 个,PRUN C1 to C6 表示删除 C1 到 C6 原子的所有键,PRUN 1.9 2.2 Cu1 表示删除 Cu1 原子周围键长短于 1.9,长于 2.2\AA 的所有键
PUSH	PUSH dx dy dz sign 将所有原子的位置坐标乘上+或-号后移动 dx, dy, dz。如 PUSH 0 0 0 -1 将所有的原子坐标倒反,与 INVT 指令的效果一样
QUIT	不保存任何数据退出 XP 程序
RAST	RAST filecode 黑白打印指定的文件,RAST/C 彩色打印

续表

指令	含 义
READ	READ filecode 读入指定文件中的原子和晶体参数,可以是.ins文件,也可以是.res文件
REAP	该指令类似 READ,不同之处是读入 res 文件中的 Q 峰
SAVE	SAVE filecode 将现有的结构参数保存到指定的文件中,可以用 NEXT 指令读出 Filecode。SAVE 可被看成是 XP 程序中暂时保留文件的指令,保存较为复杂的图形,如堆积图等
SFIL	用于产生空间填充的分子模型并保存成文件
SGEN	SGEN symcodes KEYWORDS 根据对称性代码产生新的原子,对称性代码可以通过 ENVI 指令找出,如 SGEN 6555 O1[ent] 将产生 O1 原子在 6555 对称性代码处的对称性相关原子 O1a
SORT	让原子重新排序。SORT/n 按原子的序号排序,SORT \$Cu, \$S...按原子的种类排序,SORT/H 表示氢原子不跟随其重原子重新排序
SPIX	显示空间填充模型
TELP	该互动子程序用于画图、保存文件,所保存图形可通过 RAST 指令打印。TELP a b c d KEYWORDS[ent] 其中参数 a 表示立体角度,参数 b 表示位移椭球体的概率百分比,正的数值表示球棍模型,负的数字表示位移椭球体,-30%~-50%通常能较为清晰地展示每个原子的位移的情况;参数 c 表示键的半径,缺省值是 0.09,但 0.05 给出较细的连线让图形更为清晰。参数 d 定义两个立体图之间的距离。程序将要求键入保存图形的文件名,KEYWORDS=CELL 将在图形中插入晶胞图,TELP[ent]将产生规格化的球棍图,TELP 0-30 0.05 LESS \$H[ent]将产生椭球图(概率为 30%),键的半径(或半宽度)是 0.05,将不画出所有的氢原子。
TITL	读入最长可达 76 个字母的结构标题
TORS	计算扭角,如 TORS O1 Cu1 Cu2 O2 将计算 Cu1-Cu2 键与 Cu1-O1 和 Cu2-O2 键之间形成的扭角,TORS C1 to C8 将计算所有与这 8 个原子有关的扭角,TORS/All 将计算所有的扭角
UNDO	不显示所指定的原子间的键合作用,如 UNDO \$O \$O 将删除所有氧-氧原子间的键,UNDO Cu1 S1 将删除 Cu1-S1 键
UNIQ	UNIQ KEYWORDS 删除与指定原子没有直接或间接键合作用的原子或基团,该指令在画配合物的结构图最为常用,如 UNIQ Cu1 将保留与 Cu1 原子在同一个碎片上的所有原子
VIEW	VIEW plotfile 显示保存的图形文件

以上所有指令中,KEYWORDS 可以表示为:ALL 所有在目录中的原子;TO

一串排列在一起的原子; LESS 忽略指定的原子; TYPE n 所有 SFAC 中的第 n 类原子; PART n 所有第 n 部分的原子; \$E 所有 E 元素(E 为元素符号); /L 将结果输出到打印机; CELL 在画图时插入晶胞图。

10.7 XCIF

XCIF 程序用于制作各种发报告或论文用的表格,它通过人机对话方式确定所产生表格的内容,可以根据要求把结果保存成文件或直接打印。在进入 XCIF 后,菜单中包含有以下功能:

- [S] Change Structure Code 改变化合物或结构的名称,可以直接键入新的命名
- [R] Use another CIF file to resolve “?” items 收集数据所用的仪器型号、晶体的外观(大小、形状和颜色)等参数被保存在另一个文件 *code.pcf* 中,通过[R] 将这些资料读入到 CIF 文件中
- [C] Set compound code number for tables 改变化合物的序号,可直接键入新的序号
- [N] Set the table number 重新设置所产生的表格序号,缺省值为 1
- [T] Crystal/atom tables from *code.cif* 程序将列出一系列选择,由使用者选择那些参数将被列入表中,以及保存表格的文件格式、文件名等,一般选择 ASCII, 即 def 格式。所产生的表格可以包括以下几个:表 1 为晶体参数和结构精修结果;表 2 为原子坐标和各向同性位移参数;表 3 为键长、键角;表 4 为各向异性位移参数;表 5 为氢原子的坐标和各向同性位移参数;表 6 为扭角;表 7 为

氢键
[T] 氢键参数略表 4

能可以清楚的显示两组不同的氧原子的位置,也可能只是显示一组氧原子,但在精修、尤其是各向异性精修后,由于氧原子具有较大的位移参数,根据程序在 *code.lst* 文件中的提示,将氧原子的位置分裂成两组,见图 10.1。在对该无序基团进行精修的过程中,可以限制的参数包括 Cl—O 的键长、氧原子之间的距离 (DFIX)、中心 Cl 原子在同一个位置上 (EXYZ, EADP)、各向异性位移参数 (ISOR)、两组氧原子的占有率之和为 1 (PART 中,位移参数为 21 和 -21) 等,并可以根据无序的程度和使用者的经验调整限制的参数和方法,参见《SHELXTL 使用手册》第 10 章。其他无序的无机离子可以根据表 6.1 所列出的参数进行类似的精修。

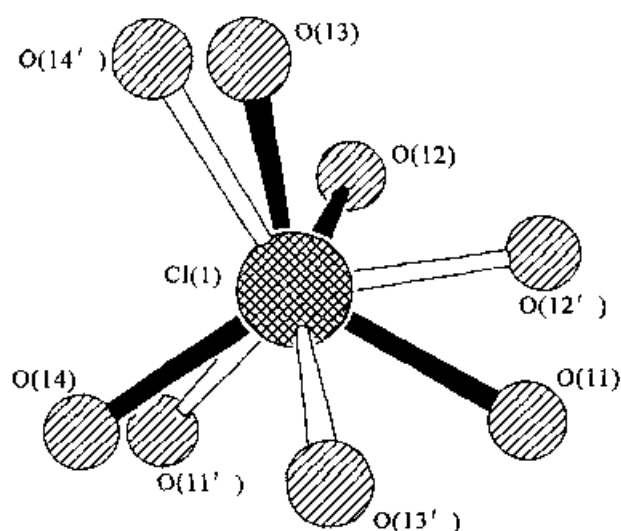


图 10.1 无序的 ClO_4^- 离子
(两套原子的 Cl—O 分别用空心 and 实心键表示)

```
DFIX 1.44 0.01 Cl1 O11 Cl1' O12 Cl1 O13 Cl1 O14 =
CL1' O11' CL1' O12' CL1' O13'
DFIX 2.35 0.02 O11 O12 O11 O13 O11 O14 O12 O13 O12 O14 O13 O14 =
O11' O12' O11' O13' O11' O14' O12' O13' O12' O14' O13' O14'
EXYZ Cl1 Cl1'
EADP Cl1 Cl1'
ISOR 0.01 O11' O12' O13' O14'
PART 1
CL1 5 ..... 21 .....
O11 4 ..... 21 .....
O12 4 ..... 21 .....
```

```

O13 4 ..... 21 .....
O14 4 ..... 21 .....
PART 2
CL1' 5 ..... -21 .....
O11' 4 ..... -21 .....
O12' 4 ..... -21 .....
O13' 4 ..... -21 .....
O14' 4 ..... -21 .....
PART 0

```

10.8.2 环戊二烯 Cp

在环戊二烯 (Cp) 的配合物中, Cp 环可以绕 Cp-金属轴旋转, Cp 环上的 C 原子动态无序分布(参见 6.4.3 节), 晶体衍射数据提供的是一个动态平衡的模型。假如在差值傅里叶图中, 只能确定 Cp 环上三个 C 原子 C1, C2 和 C5 的位置, 假定 Cp 环具有正五边形结构, 环上其他的两个 C 原子 C3 和 C4 可以通过 AFIX 59 指令计算产生, 并赋予 0 坐标, C—C 键用 DELU 限制为刚性键 (rigid bond) 以限制位移参数的变化范围:

```

AFIX 59
C1 1.....
C2 1.....
C3 1 0 0 0
C4 1 0 0 0
C5 1.....
AFIX 0
ANIS C1 > C5
DELU C1 > C5

```

其他常用的限制性精修指令还有 SADI (SAME) 用于限制指定原子间具有相同的键长和键角、FLAT 用于限制所指定的原子团(如苯环)在同一个平面上(整个平面可以移动和转动)等。

本章主要根据由 Bruker AXS 公司提供的《SHELXTL 使用手册》、文献^[3]和作者使用该程序所积累的经验编写而成。

参 考 文 献

[1] Sheldrick G M. SHELX97, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement. Göttingen

索引

A

安全(safety) 7

B

曝光时间(exposure time) 55,56,64

变形电子密度(deformed electron density)
128

标准不确定度(standard uncertainty) 56,
58,59,150,177

标准误差(standard errors) 58,84,136

标准偏差(standard deviations) 55,81,88,
91,92,97,103,107,108,109,112,113,116,
117,126,130,161,170,181

波长(wavelength) 2,6,7,8,9,10,12,59,
63,105,108,127,128,136,170

不对称单元(asymmetric unit) 29,73,77,
97,115

布拉格方程(Bragg equation) 1,9,10,12,
127

布拉维晶格(Bravais lattices) 23,24

C

残差因子(residual factors) 92,93,94,179

测角器系统(goniometer) 47,48,49,53,54,
55

差值傅里叶合成(difference Fourier synthe-
ses) 68,69,70,72

差值结构因子(difference structure factors)
80,81,95

超结构(superstructure) 57,81,141,142

成像板探测器(image plate detector) 55

初始结构模型(initial structural model)

109,164,168

传统 R_i 值(conventional R_i value) 93,94

CIF 格式(CIF format) 125,130

D

单晶结构分析程序(single-crystal structure
analysis programs) 141~144

单晶体(single crystal) 1,20

单色化(monochromated) 6,7

单色器(monochromator) 6,47,48,51,58

单位结构因子(unitary structure factor) 74

倒反(inversion) 25,26

倒反孪晶(inversion twinning) 107,108,155

倒反中心(inversion center) 25~28,33~
36,75,78,86,101,104,148

倒易点阵(reciprocal lattice) 36,49,107

等高线图(contour map) 11,67,69,80,128

等效点(equivalent reflections) 33,34~38,
50~52,55,136

点群(point groups) 27,30~36

点阵(lattice) 1,11,12,19,20,23,107

电荷耦合器件探测器(charge coupled device
detector, CCD 探测器) 45,54,55,56

电子密度(electron density) 10,11,14,52,
66~70,80,85,86,95,96,98,101,117,
127~129,139

电子衍射(electron diffraction) 64

断尾效应(series termination errors) 52,68,
109,147

堆积图(packing diagram) 122

对称元素(symmetric elements) 22,25

对称中心(inversion center) 25

多解法(multisolution methods) 79

- 多面体图(polyhedral plot) 123
 DIFABS 方法(DIFABS method) 62
- E**
- 二面角(dihedral angle) 116
- F**
- 反常散射(anomalous scattering) 36, 105~108, 177
 反射(reflection) 9
 范德华(van der Waals) 116
 非传统设置(non-conventional setting) 34, 103, 104
 非氢原子(non-hydrogen atoms) 14, 30, 62, 80
 非缺面孪晶(non-merohedral twinning) 107
 非中心对称空间群(non-centrosymmetric space group) 83, 103~107, 110
 分辨率(resolution) 10
 分数坐标(fractional coordinates) 21
 分子间作用(intermolecular interactions) 116~118
 分子式(formula) 111
 粉末 X 射线衍射(powder X-ray diffraction) 126, 127
 粉末 X 射线衍射图(powder X-ray diffraction pattern) 126, 127
 符号加和法(symbolic addition) 79
 傅里叶合成(Fourier synthesis) 66~70, 80
 傅里叶转换(Fourier transforms) 66, 67
 Flack 参数(Flack parameter) 106~108, 177
 Friedel 定律(Friedel's law) 36, 50, 52, 105
 Friedel 对(Friedel's pair) 50, 106, 177
- G**
- 各向同性(isotropic) 15, 91, 112, 175
 各向异性(anisotropic) 15, 89, 95, 109, 176, 179
- 构象(conformation) 116
 归一化结构因子(normalized structure factor) 74, 75
 GOOF 值(goodness-of-fit) 94, 109, 179
- H**
- 哈克尔(Harker)峰 72, 73
 滑移反映 26, 28
 滑移面(glide planes) 28, 30
- I**
- IP 探测器(image plate detector) 55
- J**
- 机械混合物(mechanic mixture) 155
 极性空间群(polar space group) 106
 剑桥结构数据库(Cambridge Structural Database, 简称 CSD) 140
 键长(bond length) 111~115, 117, 126, 179, 184
 键角(bond angle) 111, 112, 179, 184
 结构不变量(structural invariants) 76
 结构分析过程(structure analysis procedure) 4
 结构基元(structural motif) 19
 结构解析(structure solution) 65, 81, 145
 结构精修(structure refinement) 88, 95, 98, 109, 164, 174, 175
 结构模型(structural model) 62, 66, 70, 88, 90, 93, 95, 96, 168, 172, 175, 177~179
 结构因子(structure factors) 16, 36~38, 58, 66~70, 72, 88, 91
 结构振幅(structure factor amplitude) 65
 经验吸收校正(empirical absorption) 60
 晶胞(cell) 20
 晶胞参数(unit cell parameters) 20, 49, 55,

旋转阳极靶(rotating anode) 7
旋转轴(rotation axis) 25,26
寻像法(image-seeking) 73
X光管(X-ray tube) 6
X射线(X-ray radiation) 6
X射线管(X-ray tube) 6

Y

衍射点(reflection) 9,12,49~51
衍射方向(diffraction direction) 7,9
衍射花样(diffraction pattern) 9,127
衍射强度(diffraction intensities) 13,50,53,
57
衍射数据收集(data collection) 52,55
衍射数据质量(data quality) 62
衍射效应(diffraction) 7
衍射指标(reflection indices) 9
赝对称性(pseudo-symmetry) 86
右手坐标系(right-handed coordinates) 20
原点固定(origin fixation) 78,85
原子参数(atomic parameters) 89
原子散射因子(atomic scattering factor) 13

原子位移参数(atomic displacement parameters) 15,89,91,99
原子温度因子(atomic temperature factors) 15
原子指认(atom assignment) 80,85,98
原子坐标(atomic coordinates) 67,89,91,97

Z

载晶台(goniometer head) 46
诊断指标(figure of merit) 79
蒸气扩散法(vapor diffusion) 42
正切公式(tangent formula) 77
直接法(direct methods) 1,74
指标化(indexing) 49,55
中子衍射(neutron diffraction) 63
重原子(heavy atoms) 14,72,86
准直器(collimator) 47
综合诊断指标(combined figure of merit) 79
阻尼(damping) 97
最小二乘法(least-squares technique) 88
Z值(Z value) 30,111,135,167