

# X射线单晶结构分析

1. 前言
2. 晶体对称性
3. 晶体结构测定方法
4. 结构分析应用程序简介

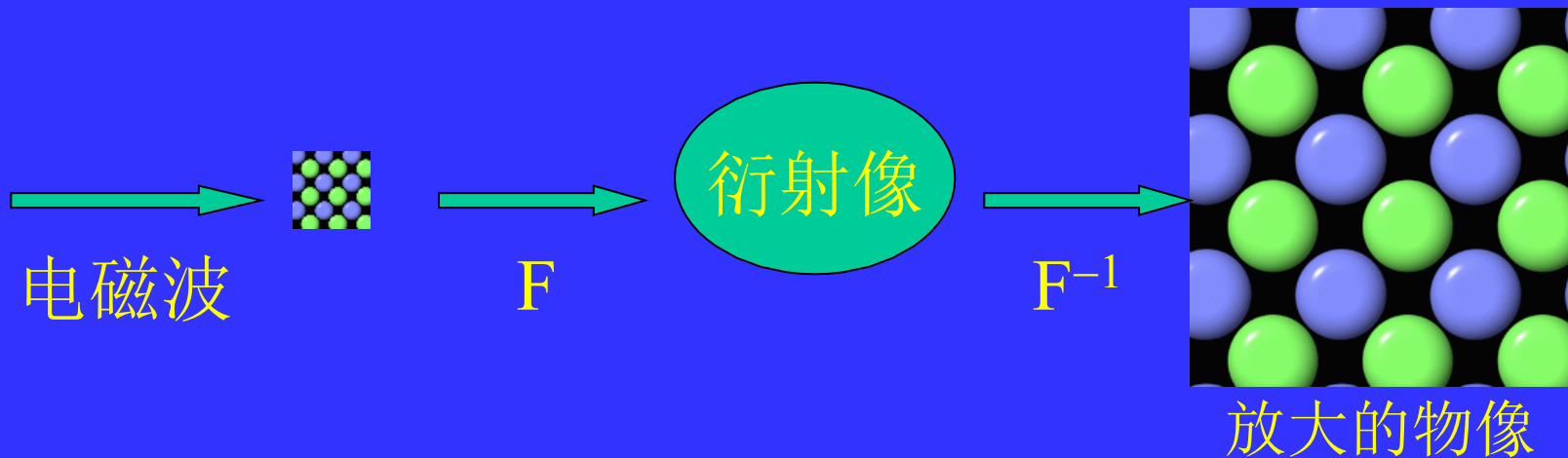
# 1. 前言

- 1895年伦琴发现X射线。
- 1912年劳厄用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 发现晶体对X射线的衍射；提出劳厄方程
- 1913年布拉格父子测定第一个晶体结构 $\text{NaCl}$ ；提出布拉格方程。
- 首例有机化合物的晶体结构是六次甲基四胺。
- $\text{V}_{\text{B}_{12}}$ ，血红蛋白，膜蛋白的晶体结构。
- 1972年中国人测定胰岛素的结构

# 1. 前言

什么是X射线结构分析：

研究原子（或电子密度）在三维空间的分布



光学显微镜：

电子显微镜：

X射线：

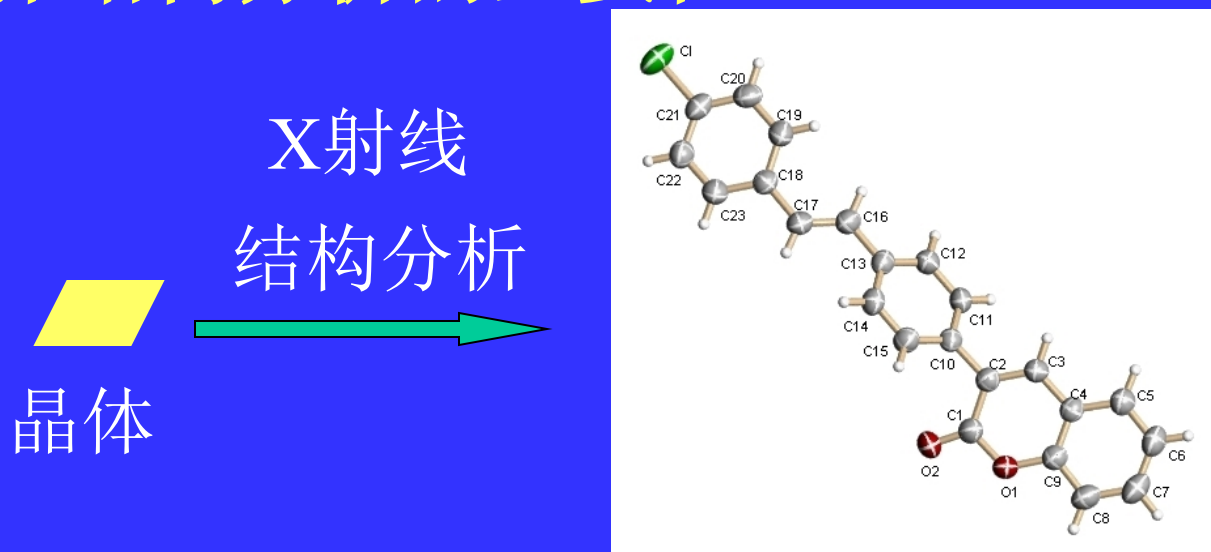
光学玻璃透镜完成 $F^{-1}$ 变换

磁透镜完成 $F^{-1}$ 变换

没有一种物质能作X光的透镜，  
只能用计算机完成 $F^{-1}$ 变换

# 1. 前言

## 晶体结构分析的重要性



超分子化学

晶体工程

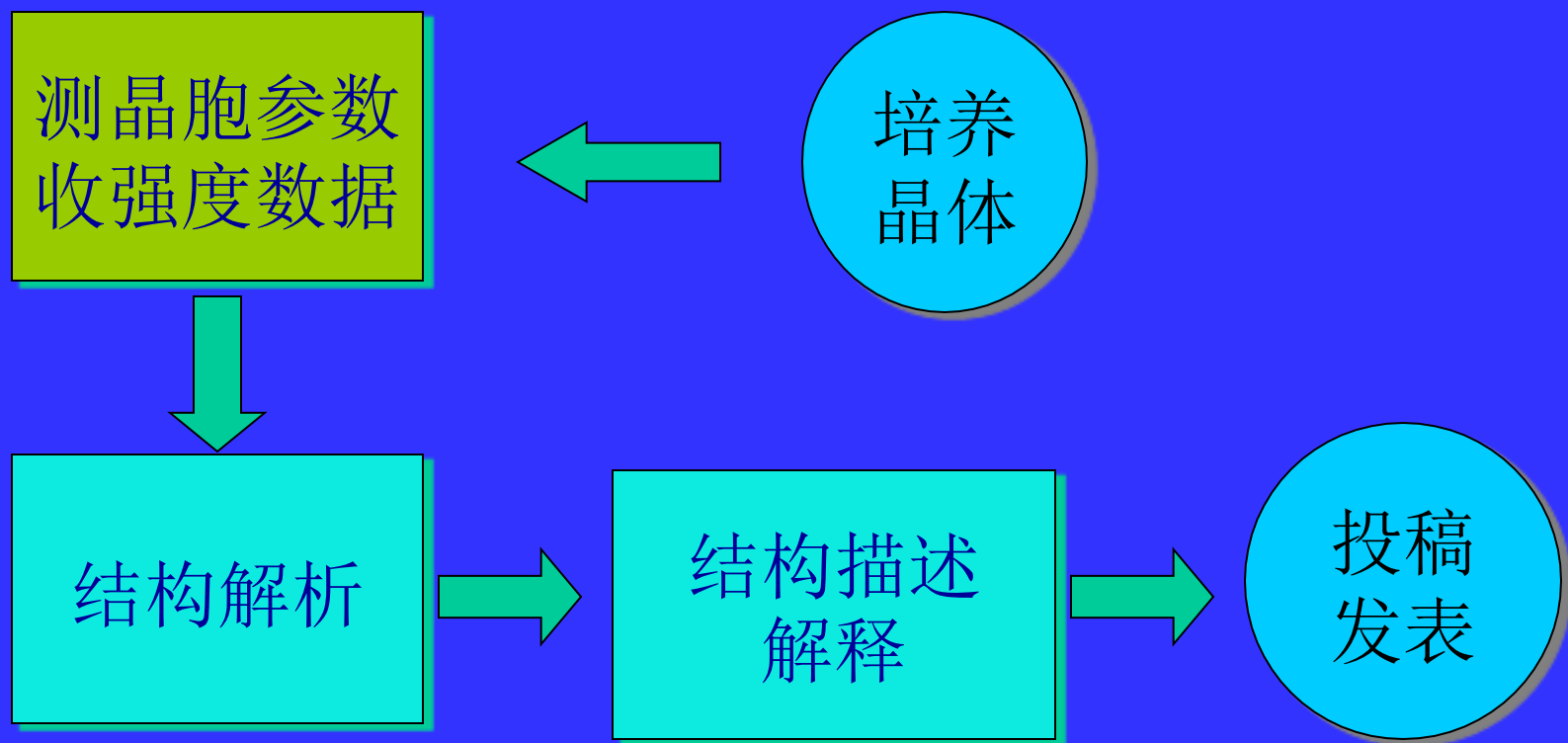
材料化学

非共价键组装的  
超分子固体

配位高聚物

# 1. 前言

## 结构测试流程

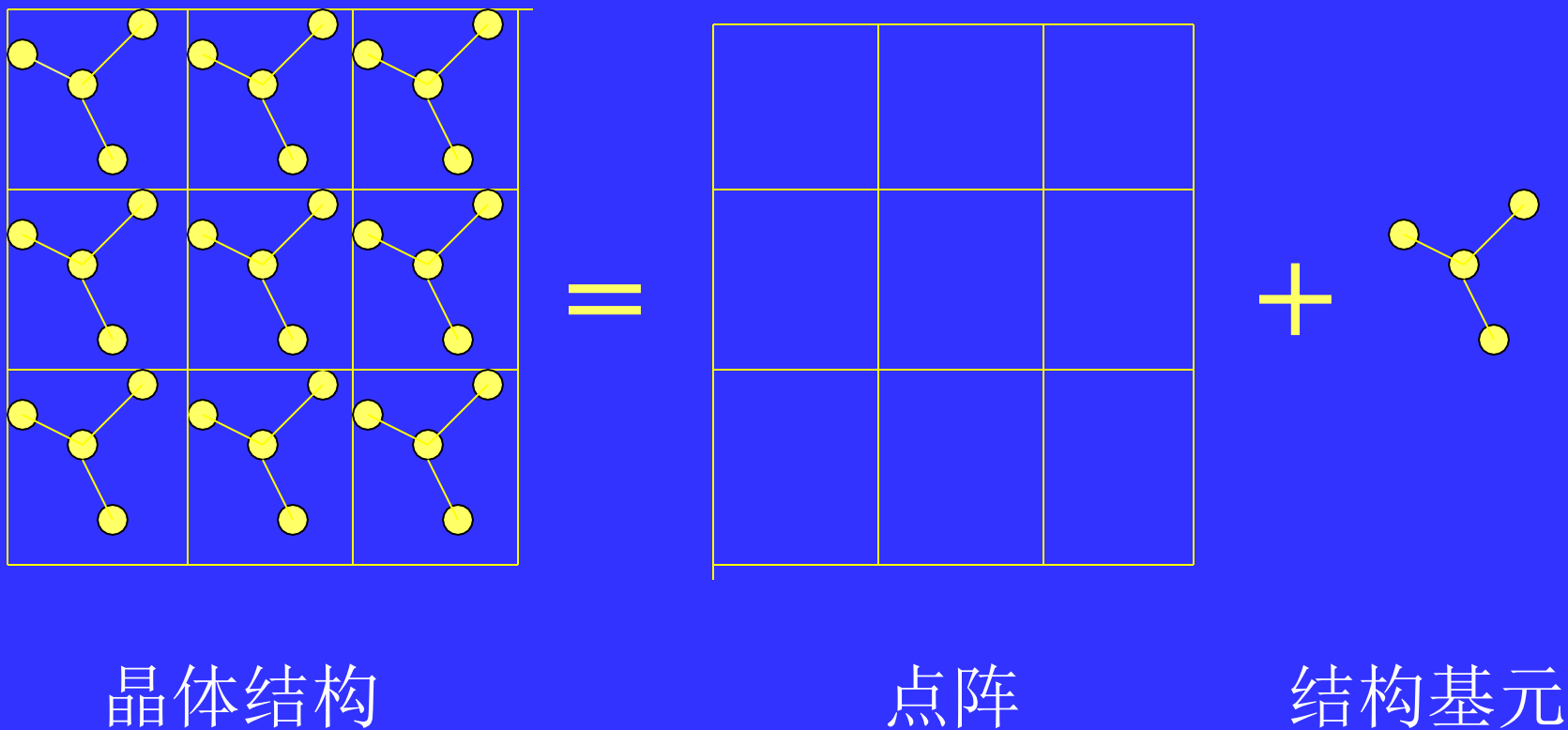


## 2. 晶体对称性

### 2.1 晶体结构周期性和点阵

- 晶体：原子(或分子、离子)在空间周期性排列所构成的固体物质
- 结构基元：在晶体中按周期性重复的基本内容
- 点阵：如果用一个几何点(结点)代表结构基元，则晶体就是这样的点在三维空间无限重复排列所构成，称为点阵。

## 2. 晶体对称性



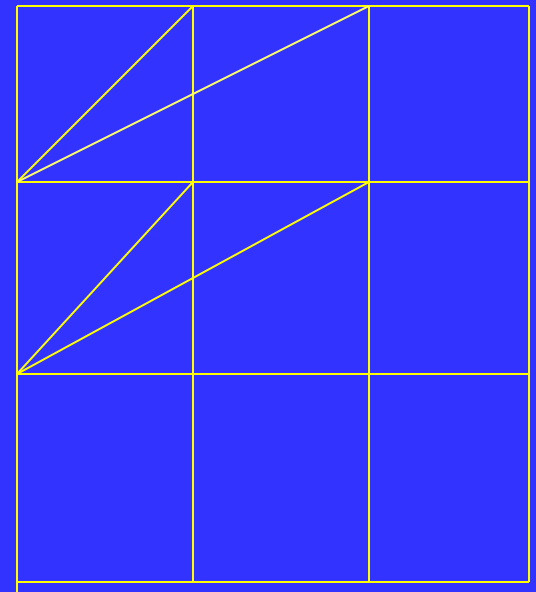


## 2. 晶体对称性

- 晶胞：在点阵中划分出一个大小和形状完全一样的平行六面体，代表晶体结构中的基本重复单位

### 划分原则

1. 尽可能取对称性高的素单位
2. 尽可能反映晶体结构的对称性



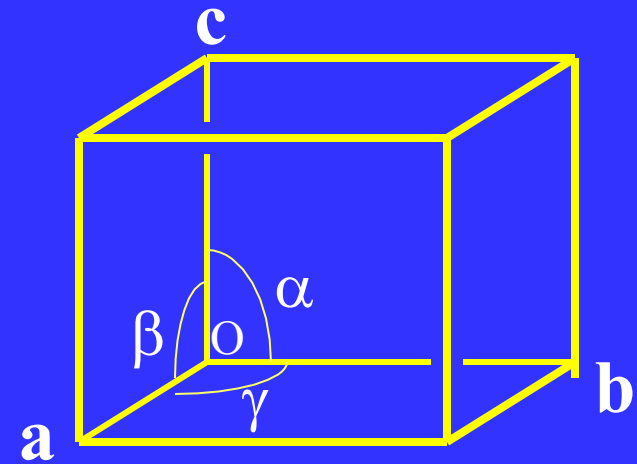
## 2. 晶体对称性

晶胞参数:

$$a = |\mathbf{a}| \quad \alpha = \mathbf{b} \wedge \mathbf{c}$$

$$b = |\mathbf{b}| \quad \beta = \mathbf{a} \wedge \mathbf{c}$$

$$c = |\mathbf{c}| \quad \gamma = \mathbf{a} \wedge \mathbf{b}$$



单晶: 被一个空间点阵贯穿始终的固体

多晶: 由许多小单晶聚集而成的固体

# 2. 晶体对称性

## 2.2 晶体结构的对称元素

- 对称元素：进行对称操作时所依据的几何元素（点、面、线），在对称操作进行时这些几何元素不动
- 对称操作：使物体中各等同部分调换位置后能恢复原状的动作。对称操作有：  
平移，旋转，反映，倒反，螺旋旋转（=旋转+平移）  
滑移反映（=反映+平移），旋转倒反（=旋转+倒反）

# 2. 晶体对称性

## 对称元素及其表示

对称轴	记号	动作
一重旋转轴	1	0 或 $360^\circ$
一重反轴	$\bar{1}$	0 或 $360^\circ + \text{倒反}$
二重轴	2	$180^\circ$
二重螺旋轴	$2_1$	$180^\circ + \frac{1}{2}c (a,b)$

## 2. 晶体对称性

对称轴	记号	动作
三重轴	3	$120^\circ$
三重螺旋轴	$3_1$	$120^\circ + 1/3c$
	$3_2$	$120^\circ + 2/3c$
三重反轴	$\bar{3}$	$120^\circ + \text{倒反}$
四重轴	4	$90^\circ$
四重螺旋轴	$4_1$	$90^\circ + 1/4c$
	$4_2$	$90^\circ + 1/2c$
	$4_3$	$90^\circ + 3/4c$

## 2. 晶体对称性

对称轴	记号	动作
四重反轴	$\bar{4}$	$90^\circ + \text{倒反}$
六重轴	6	$60^\circ$
六重螺旋轴	$6_1$	$60^\circ + 1/6c$
	$6_2$	$60^\circ + 2/6c$
	$6_3$	$60^\circ + 3/6c$
	$6_4$	$60^\circ + 4/6c$
	$6_5$	$60^\circ + 5/6c$
六重反轴	$\bar{6}$	$60^\circ + \text{倒反}$

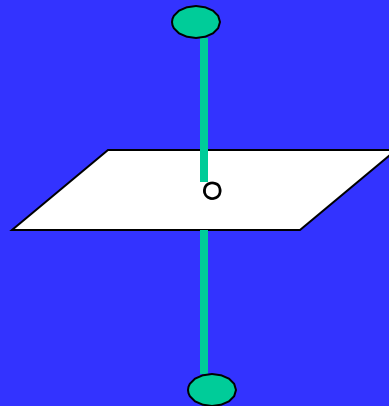
## 2. 晶体对称性

镜面和滑移面	记号	滑移量
镜面	m	
轴滑移面	a	$1/2a$
	b	$1/2b$
	c	$1/2c$
对角滑移面	n	$1/2(a+b), 1/2(a+c), 1/2(b+c)$
		$1/2(a+b+c)$
金刚石滑移面	d	$1/4(a\pm c), 1/4(b\pm c), 1/4(a\pm b\pm c)$

## 2. 晶体对称性

**点群：**宏观对称元素（对称中心，镜面和1，2，3，4，6旋转轴，不包括平移操作）通过一个公共点，按一切可能性组合起来，称为点群。

共有32个点群，反映了晶体的宏观对称性。



2/m点群



# 2. 晶体对称性

## 2.3 晶系和空间点阵形式

晶系	特征对称元素	晶胞参数
三斜	对称心或无	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
单斜	一个二重轴或 一个对称面	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
正交	三个互相垂直的 二重轴或 两个互 相垂直的对称面	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

## 2. 晶体对称性

晶系	特征对称元素	晶胞参数
三方	一个三重轴	菱面体晶胞 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$
四方	一个四重轴	六方晶胞 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

## 2. 晶体对称性

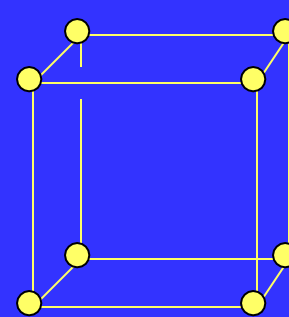
晶系	特征对称元素	晶胞参数
六方 =120°	一个六重轴	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma$
立方	四个按立方体对角线取向的三重轴	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

**注意：**晶系是由特征对称元素决定的，不是仅由晶胞参数决定的。如果按晶胞参数定晶系容易出错。

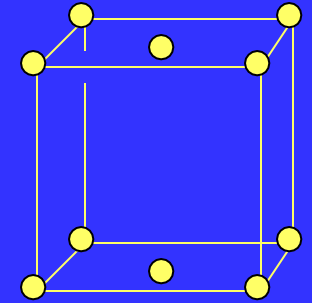
# 2. 晶体对称性

## 14种布拉维格子

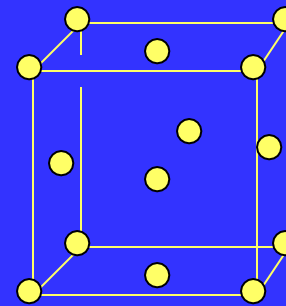
三斜	P (简单)
单斜	P, C (底心)
正交	P, C, F(面心), I(体心)
三方	R (简单)
六方	P
四方	P, I
立方	P, F, I



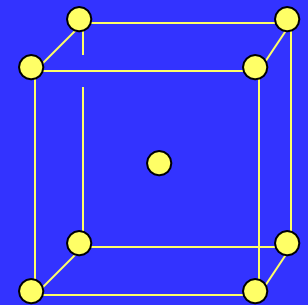
简单



底心



面心



体心

# 2. 晶体对称性

## 2.4 空间群和等效点系

**空间群：**将14种空间点阵形式以及对称轴、对称面、对称中心等对称元素按一切可能性结合起来，这样结合的结果总共可得230种类型，与每一种类型相应的对称操作群，称为一种空间群。

空间群反映了晶体的微观对称性。

**系统消光和空间群的确定：**

由于平移操作的作用，在晶体的衍射花样中出现衍射强度有规律的消失现象，叫做系统消光。

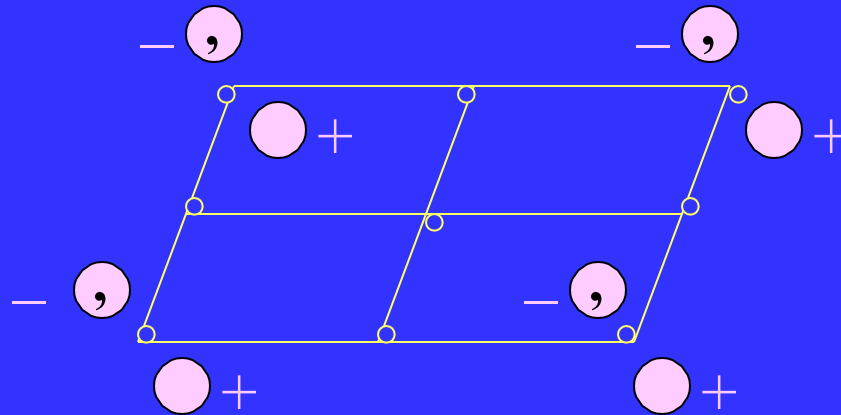
根据系统消光可以确定空间群（有时不能唯一确定）。

例： $0\ k\ 0$ ， $k=2n+1$  消光，沿**b**方向有 $2_1$ 螺旋轴（ $P2_1$ 或 $P2_1/m$ ）

# 2. 晶体对称性

International Tables for Crystallography Vol.A (国际表)

No. 2  $P\bar{1}$



等效点系: 2    1     $x y z; -x -y -z$

1     $\bar{1}$      $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

消光规律

1     $\bar{1}$      $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

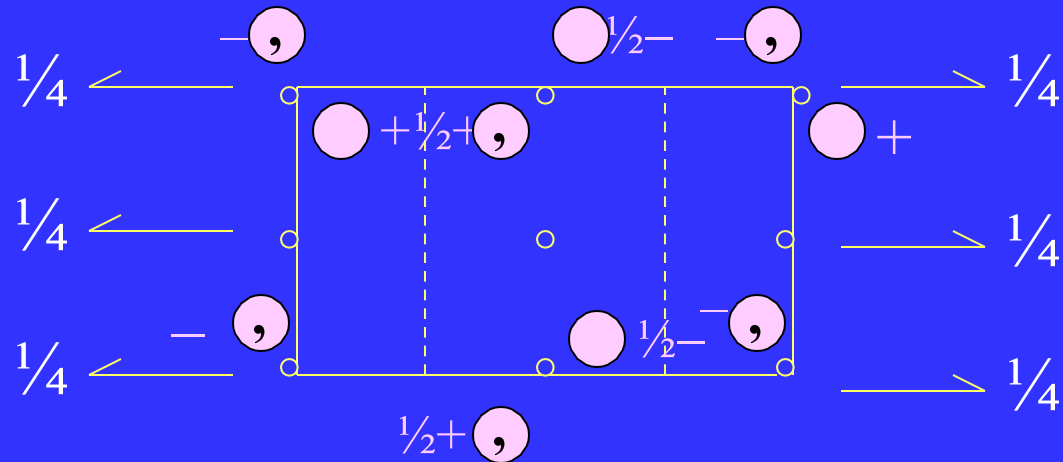
no condition

⋮    ⋮

1     $\bar{1}$     0 0 0

# 2. 晶体对称性

No. 14  $P2_1/c$



等效点系: 4	1	$x y z; -x -y -z$
		$-x, 1/2+y, 1/2-z; x, 1/2-y, 1/2+z$
	2	$\bar{1}$
		$1/2 0 1/2; 1/2 1/2 0$
		$\vdots$
		$\vdots$
	2	$\bar{1}$
		$0 0 0; 0 1/2 1/2$

消光规律

$hkl$ : no condition

$h0l$ :  $l=2n$

$0k0$ :  $k=2n$

# 3. 晶体结构测定方法

## 3.1 电子密度分布函数和结构因子

设:  $\mathbf{r}$  – 晶胞中任一点的位置向量

$\rho(\mathbf{r})$  – 电子密度分布函数, 空间任一点  $\mathbf{r} = (X, Y, Z)$  上的  
电子密度

$\mathbf{H}$  – 倒易空间向量,  $\mathbf{H} = (h \ k \ l)$

$\rho(\mathbf{r})$  的 Fourier 变换为  $F(\mathbf{H})$

则:  $F(\mathbf{H}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v}$   $F(\mathbf{H})$  为结构因子

$F(\mathbf{H})$  的 Fourier 反变换得到  $\rho(\mathbf{r})$

$$\rho(\mathbf{r}) = \int F(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v}^*$$



# 3.晶体结构测定方法

## 结构因子

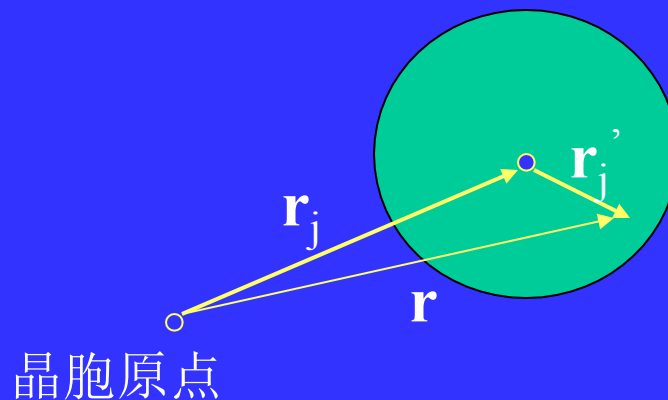
设: 晶胞中有 $N$ 个原子, 它们的位置为  $\mathbf{r}_j$   $j = 1, 2, \dots, N$ ;

$$\mathbf{r}_j = (x_j \ y_j \ z_j)$$

原子的电子密度为球形分布, 互不重叠

$\mathbf{r}_j'$  是以第 $j$ 个原子的中心为原点时, 任一点的位置向量

则:  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_j + \mathbf{r}_j'$



# 3. 晶体结构测定方法

$$\begin{aligned} F(\mathbf{H}) &= \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v} \\ &= \sum_{j=1}^N \int \rho_j(\mathbf{r}_j') \exp[2\pi i \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_j')] d\mathbf{v} \\ &= \sum_{j=1}^N \left[ \int \rho_j(\mathbf{r}_j') \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j') d\mathbf{v} \right] \cdot \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j) \end{aligned}$$

中括号内用 $f_j$ 表示, 叫做原子散射因子,  
因此

$$F(\mathbf{H}) = \sum f_j \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j)$$

$F(\mathbf{H})$ 是由晶体结构决定的, 即由原子的种类和原子的位置决定, 原子的种类由 $f_j$ 表示, 原子的位置由 $\mathbf{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$ 表示。

# 3. 晶体结构测定方法

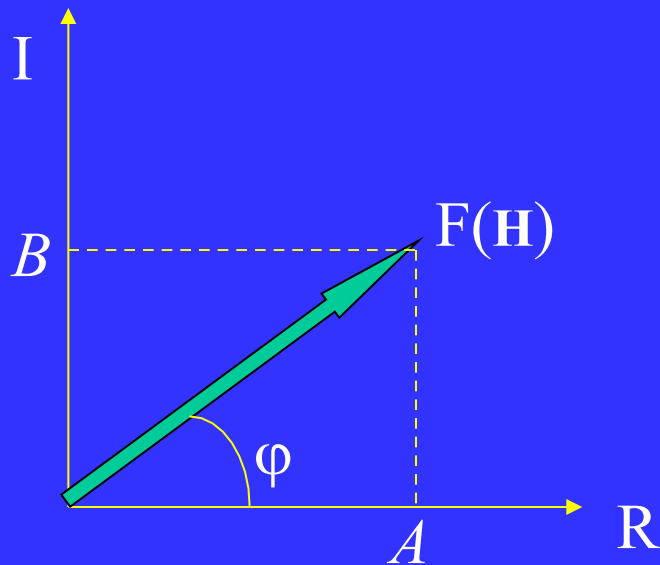
电子密度分布函数

$$\rho(\mathbf{r}) = \int F(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v}^*$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho(XYZ) = (1/V) \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[-2\pi i(hX+kY+lZ)] \\ F(hkl) = \sum_j f_j \exp[2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)] \end{array} \right.$$

# 3. 晶体结构测定方法

## 3.2 位相问题



$$F(\mathbf{H}) = \sum f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

$$F(\mathbf{H}) = |F(\mathbf{H})| \exp(i\varphi_{\mathbf{H}})$$

$$= A + iB$$

$$\varphi_{\mathbf{H}} = \tan^{-1}(B/A)$$

$$A = \sum f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

$$B = \sum f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

实验中测得强度  $I \propto |F|^2 \rightarrow |F|$ , 但是  $\varphi$  ?

# 3.晶体结构测定方法

- 衍射像包括衍射强度和衍射位相。如果两者都知道，用计算机计算F-变换是很容易的事情。
- 不幸的是，用X射线记录的衍射像只有强度信息，而位相信息丢失了。这就是所谓的“位相问题”。
- X射线结构分析的主要任务就是找回丢失的位相。

# 3.晶体结构测定方法

## 3.3 解决位相问题的方法

1. 尝试法: 偏离因子  $R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|}$

2. Patterson法（重原子法）：适用于含少量重原子的结构。Patterson函数：(1934年提出)

$$P(\mathbf{U}) = (1/v) \sum |F|^2 \exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{U}) \quad \mathbf{U} = (u, v, w)$$

Patterson函数的性质：

1. 给出两原子间向量峰的位置, 峰的坐标由两原子坐标相减而得。峰的个数是  $n(n-1)$ 。
2. 峰的高度与两原子序数的乘积成正比。

# 3.晶体结构测定方法

例： $P\bar{1}$ ，晶胞内含两个Cu，坐标是  $(x,y,z),(-x,-y,-z)$ ；  
其它是C, H, N, O

Cu---Cu峰高  $29 \times 29 = 841$       位置  $2x, 2y, 2z$

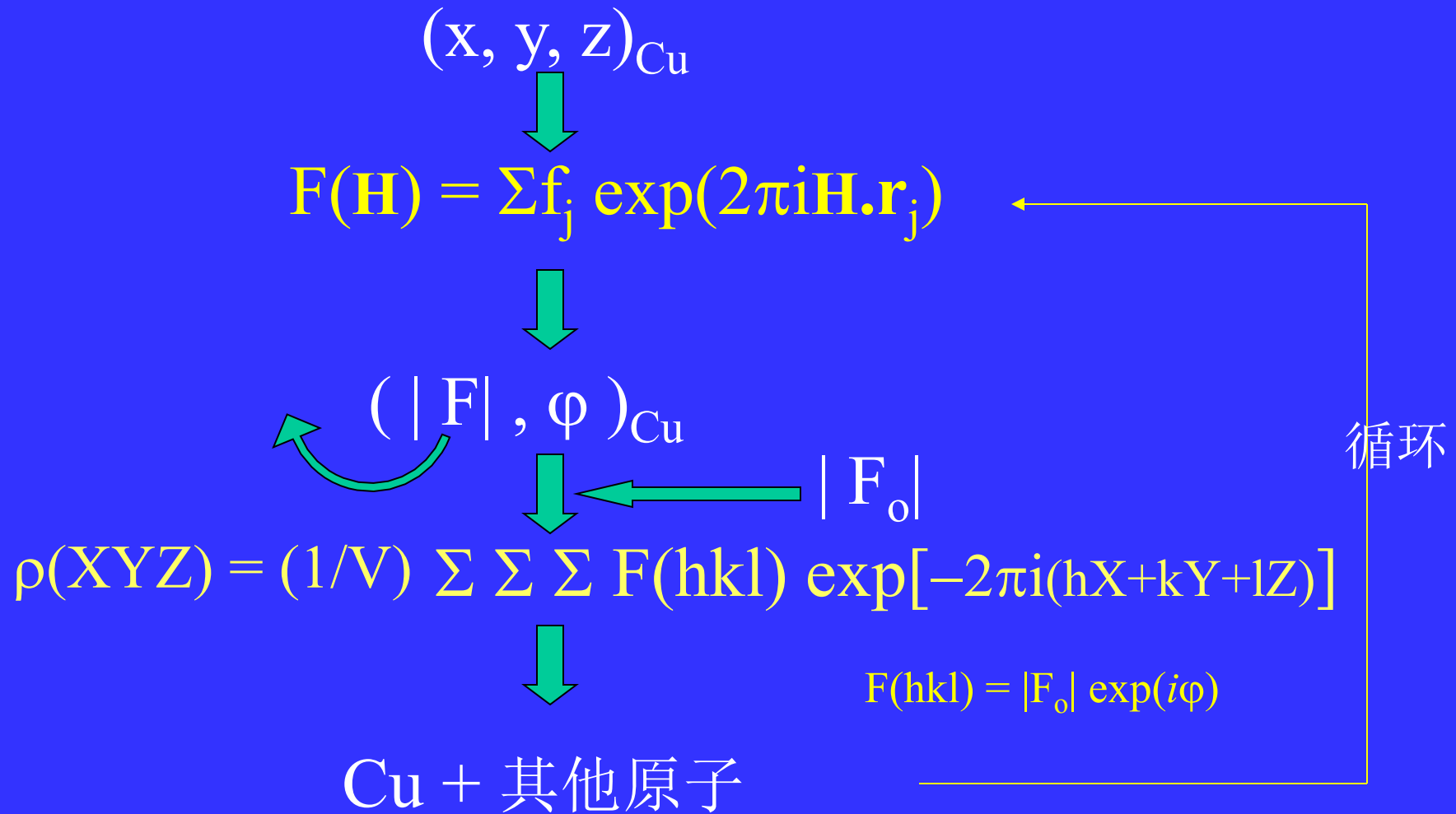
Cu---O峰高  $29 \times 8 = 232$

O----O峰高  $8 \times 8 = 64$

计算Patterson函数得到两原子向量的坐标为  $(u,v,w) = (2x, 2y, 2z)$ ，可解得Cu的坐标

$$x = u/2, y = v/2, z = w/2$$

# 3. 晶体结构测定方法





# 3. 晶体结构测定方法

如果结构不含重原子，Patterson法不好用。

## 2. 直接法：

$\varphi$ 实际上并没有完全丢失，它的信息统计地包含在 $|F|$ 当中。直接法就是用概率方法直接从 $|F|$ 推引 $\varphi$ 。起始于1948年，50年代初发展起来，1985年获诺贝尔奖。

适用于含等重原子的结构，含重原子的结构也可用，目前70%以上的结构用直接法解出来。

基本思路是从部分已知位相推引未知位相。

# 3. 晶体结构测定方法

主要公式:

$$H_1 = H_2 + H_3 \quad (\Sigma_2 \text{关系})$$

$$\tan \varphi_{H_1} = \frac{\sum |E_{H_2}| |E_{H_3}| \sin(\varphi_{H_2} + \varphi_{H_3})}{\sum |E_{H_2}| |E_{H_3}| \cos(\varphi_{H_2} + \varphi_{H_3})}$$

$$P = 1/2 + 1/2 \tanh[(N)^{-1/2} E_{H_1} E_{H_2} E_{H_3}]$$

E 为归一化结构因子  $E_o^2 = F_o^2 / \langle F^2 \rangle$

# 3. 晶体结构测定方法

直接法的主要步骤:

1. 将 $|F_o|$ 转化为归一化的  $|E_o|$

2. 建立 $\Sigma_2$ 关系

3. 建立起始相角:

(1) 固定原点

Acta cryst, A51, (1995) 520.

(2)  $\Sigma_1(\Sigma_3)$ 公式

Acta cryst, A55, (1999) 396.

(3) 随机相角。如果用 $n$ 个相角，每个相角给 $m$ 个随机值，  
则有 $n^m$ 套可能的起始相角。

4. 利用正切公式对每一套位相角进行扩展、精修

5. 计算判断相角质量的判据，选出一套最好的相角

6. 用最好的相角计算电子密度图

# 3.晶体结构测定方法

## 3.4 结构的最小二乘法修正

结构经最小二乘法修正后 R 可达 5% 左右

极小函数  $Q = \sum w(F_o - F_c(a_k))^2$

$a_k$  包括: 坐标  $x_j y_j z_j$   $j = 1, \dots, N$

温度因子  $B_j$  或  $U_{ij}$

比例因子

$k = 1, \dots, n; \quad n = N \times 6 + 1$

# 3. 晶体结构测定方法

求Q的极小即求满足  $\frac{\partial Q}{\partial a_k} = 0$  的那些 $a_k$

设  $a_k = a_k^0 + \Delta a_k$  因为 $F_c$ 是非线性函数，在 $a_k^0$ 附近进行泰勒展开，问题变为

$$\frac{\partial Q}{\partial a_k} = \frac{\partial Q}{\partial (a_k^0 + \Delta a_k)} = \frac{\partial Q}{\partial \Delta a_k}$$

求导后得到由n个方程组成的正规方程组，解这个方程组得到 $\Delta a_k$ ，从而得到 $a_k' = a_k^0 + \Delta a_k$ ，再把 $a_k'$ 作为新一轮的 $a_k^0$  带入公式，反复这个过程直至收敛。

# 4. 结构分析应用程序简介



结构分析的两个任务:

1. 晶胞的大小和形状-----由衍射方向决定

$$2d \sin\theta = \lambda$$

2. 晶胞的内容 (原子的种类、数目、位置; 只解决不对称单元) -----与衍射强度有关

$F(hkl)$  和  $\rho(XYZ)$

# 4. 结构分析应用程序简介

## 4.1 晶体结构测定的主要步骤

1. 挑选直径大约为0.1–1.0mm的单晶
2. 在CCD衍射仪或四圆衍射仪上测定晶胞参数；  
寻找若干个衍射点-----四圆角度----- $(hkl)$ -----晶胞参数
3. 收集衍射强度数据，每个衍射点包括一组数值： $h, k, l, I, \sigma(I)$
4. 根据消光规律，确定空间群  
例： $h0l$  型  $l=2n$ ；  $0k0$  型  $k=2n$  ----- $P2_1/c$
5. 结构解析（需要提供分子式）  
用直接法或 Patterson 法求解初始结构模型，这是解决位相问题的过程。

# 4. 结构分析应用程序简介

$$R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum |F_o|} \quad 10\% \sim 20\%$$

6. 结构的最小二乘修正  $R = 5\%$  左右

7. H原子的处理

(1) 用差值Fourier ( $F_o - F_c$  作为Fourier合成的系数) 确定H原子位置。

(2) 理论加H, 对 $sp^2$ 或 $sp^3$ 杂化原子上的H可用理论方法计算H的坐标。



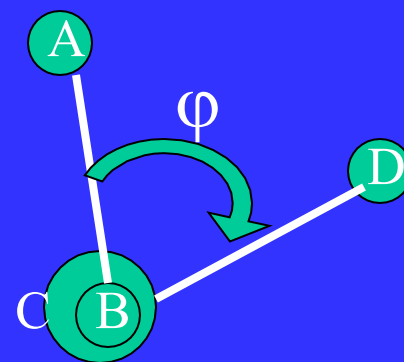
# 4. 结构分析应用程序简介

## 8. 结构的描述

(1) 键长、键角

(2) 扭角(torsion angle) (二面角)

定义：对A-B-C-D四个原子，沿B-C方向投影看，能使B-A和C-D重合的角度为扭角 $\varphi$ 。规定顺时针为正，逆时针为负。



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/128030022103006074>