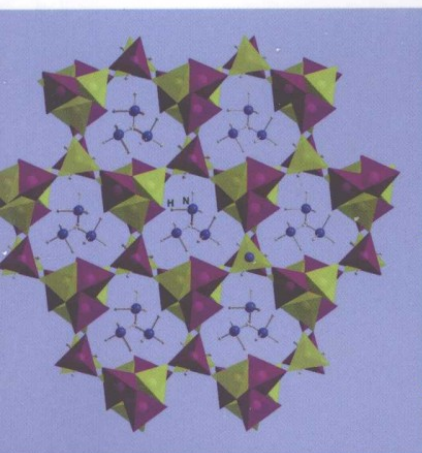


晶体结构精修

——晶体学者的SHELXL软件指南

Crystal Structure Refinement

—— A Crystallographer's Guide to SHELXL



P. Müller R. Herbst-Irmer A. L. Spek

著

T. R. Schneider M. R. Sawaya

P. Müller 编

陈昊鸿 译

赵景泰 校



高等教育出版社

076-39

076-39

1

晶体结构精修

——晶体学者的SHELXL软件指南

Crystal Structure Refinement

—— A Crystallographer's Guide to SHELXL

P. Müller R. Herbst-Irmer A. L. Spek

著

T. R. Schneider M. R. Sawaya

P. Müller 编

陈昊鸿 译

赵景泰 校



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

图字：01 - 2009 - 3089 号

Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL © Oxford University Press, 2006

“Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL” was originally published in English in 2006. This translation is published by arrangement with Oxford University Press.

原著以英文在 2006 年出版，本翻译版由牛津大学出版社授权出版。

图书在版编目(CIP)数据

晶体结构精修：晶体学者的 SHELXL 软件指南/(美)马勒
(Muller, P.)等著；陈昊鸿译. —北京：高等教育出版社，
2010.3

书名原文：Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's
Guide to SHELXL

ISBN 978 - 7 - 04 - 028880 - 3

I. ①晶… II. ①马…②陈… III. ①晶体结构 - 应用
软件, SHELXL - 指南 IV. ①076 - 39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 020616 号

策划编辑 刘剑波 责任编辑 周延彪 封面设计 刘晓翔
版式设计 张 岚 责任校对 王效珍 责任印制 尤 静

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010 - 58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	咨询电话	400 - 810 - 0598
邮政编码	100120	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010 - 58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landaco.com
印 刷	北京铭成印刷有限公司		http://www.landaco.com.cn
		畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787 × 1092 1/16	版 次	2010 年 3 月第 1 版
印 张	16.5	印 次	2010 年 3 月第 1 次印刷
字 数	300 000	定 价	36.00 元(含光盘)

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 28880 - 00

译者序

尽管我国古代在炼丹、制盐、陶冶、金石加工等技术中已经积累了现代晶体学的一些知识，如硫化铅晶体的升华和食盐晶体的溶液过饱和技术；然而，晶体学知识体系的建立和发展却源自欧洲和美国，而且仅在该学科知识被引入我国后，国人才将传统的经验加以整理，从而在我国和世界晶体学发展史上添上重要的一笔。因此，西方晶体学方面的著作是国内学者入门和精通这门学科的根本途径，也是国内晶体学著作的第一手资料。其中，施士元译的《X射线晶体学》(Guinier 著)和中国科学院生物物理研究所晶体结构分析组集体翻译的《X射线晶体学导论》(Woolfson 著)等哺育了国内几代晶体学者。

与偏理论讲述的译著受到重视并备受推崇相反，国内迄今为止仍缺乏偏技术性的译著。从实用角度上说，技术的应用者并没必要成为理论的研究者。如利用现代计算机技术可以把实现理论算法的代码封装在底层，使用者仅仅注重技术层面上的输入信息准备、输出结果解释和相应处理即可。而且在国外，晶体学方面的会议、著作等是理论和技术齐头并进的，他们经常以讲习班的形式举办技术培训，集中于 FullProf、SHELX 等著名软件的使用方法讲解和典型例子操作。相反国内仍主要处于研究团体各自口耳相传的阶段，使得刚刚入门的研究人员不得不将大部分精力花在技术的寻觅、理解和掌握上。即使是晶体学专业人员，由于经验不足，同样也存在着技术运用上的困难，在缺乏外界指导的条件下，其研究进展经常受到阻碍。因此，引进并翻译国外关于先进软件应用和具体学术问题处理方面的著作是一项亟待解决并具有重大意义的工作。

牛津大学出版社 2006 年出版的由 Peter Müller 主编的“Crystal Structure Refinement——A Crystallographer's Guide to SHELXL”一书是国际晶体学的经典教材。这不是偶然的，其主要原因有二：首先，SHELX 程序包是国际晶体学界广泛使用的免费软件，90% 以上报道晶体结构的文章都注明使用了 SHELX 程序包或者基于该程序包的商业软件 SHELXTL；其次，本书是名家经典，内行巨著。因为作者 Peter Müller 自 1996 年起师从 George M. Sheldrick，后者恰恰是这套软件的作者，而 Müller 本人的学术研究集中于晶体结构的确定，尤其注重精修过程的技巧和结果纠正，美国麻省理工学院特意邀请他讲授晶体结构精修课程，在国际晶体学界上享有很高的声誉。更难得的是，这本书需要的起点很低，仅要求掌握晶体学的基础知识，并懂得基本的软件操作，而其要解决的问题又是晶体结构确定中最难理解和掌握的技术。因此，高等教育出版社与牛津大学出

版社协商、及时引进和翻译这本书，对提高国内相关研究人员晶体结构解析水平以及为掌握晶体结构测定知识提供一本实践性教材等都具有非常重要的意义。

本书章节内容安排如下：第一章与序言介绍的 SHELX 简史呼应，扼要说明 SHELX 程序包及其 SHELXL 精修程序的输入输出文件；第二章总结了数据处理、SHELXL 精修程序的常用指令（自由变量、约束、限制等）、精修结果及判据等内容。这两章是全书的基础，建议熟读并不时参考。随后六章分类阐述了精修中常见的加氢、指定原子类型、无序、赝对称、孪晶和赝像六大问题及处理技巧，并以大量实例加以说明。第九章介绍了小分子结构验证的必要性并详细说明了 PLATON 程序中的各种验证项目。接下来两章以蛋白质为例，分别介绍了大分子晶体的精修步骤和要点（第十章）以及结构交叉验证的必要性和各种验证程序的使用（第十一章）。最后一章作为总论，对精修问题的一些方面进行强调和深化，同时提供了常见配位几何、键长等数据。随书光盘提供了作者介绍、用于练习和自我精修技术水平检查的各章示例的各步输入、输出文件，以及一份 SHELX-97 软件手册。

在翻译这本书的过程中，译者在保持“可信”的基础上注重以汉语的表达方式行文，并且考虑到西方讲究互动而东方注重命令的人文差别，因此文中不再出现“让我们……”等类似的语句，而直接以更符合中文语境的陈述语句代替。另外，目前常见于外文读物句子中的一个结构“A and/or B”表示“A 和 B 共存最好，不然有 A 或者 B 中的一个也行”的前提假设，由于汉语没有对应的词语，为了避免啰唆，一律用“和/或者”表达。出于历史原因以及布拉格方程的借用表达，reflection（反射）和 diffraction（衍射）两个词语在晶体学领域经常混用，这本书也不例外，出于避免引起读者混淆的考虑，书中一律翻译成衍射。关于 X 射线晶体学中的反射和几何光学的反射的区别，有兴趣的读者可以参阅高等教育出版社 2006 年出版的《现代无机材料组成与结构表征》的第五章。

本书全文由陈昊鸿负责翻译、修改，并由赵景泰校订、统稿。

我们在这里真诚感谢提供了如此优秀教材的 Peter Müller 博士、极力推荐该书翻译出版的陈小明教授以及推动这本书的出版工作的高等教育出版社刘剑波编辑。另外也感谢中科院及高等教育出版社相关人员的支持和帮助。

由于译者和校者见识和水平有限，因此错误和疏漏在所难免，恳请批评指正。

陈昊鸿 赵景泰

chen-h-h@mail.sic.ac.cn

jtzhao@mail.sic.ac.cn

中国科学院上海硅酸盐研究所

2009 年 9 月 4 日

序

SHELX 简史

5000 行 FORTRAN 程序代码构成的 SHELX-76 起源于 1970 年左右剑桥大学 ICL Titan 计算机被 IBM-370 计算机代替的时候。早期我尝试用 Titan Autocode(一种简单却有效的,比现代高级程序语言更偏向汇编语言的编程语言)编写程序,而随着 IBM 计算机的到来,出现了两个主要的革新:FORTRAN 编译器和穿孔卡片。我被迫将有关晶体学最小二乘精修的首个作品 NOSQUARES 程序用另一种程序语言重写,而这是完善它的一个好机会。不过由于我懒于阅读 FORTRAN 手册或者参加相关培训,所以我用 FORTRAN 一个非常简单的子集重写了这个程序,得到了原 Titan Autocode 代码编写的程序的一个“古怪”类生物,并且取消了不利于移植到别的计算机的性能,以便我不用再为了运行于其他计算机而重写这个程序。这种做法的好处是代码高效,这点对当时主流计算机有限的计算和存取速度(约是现代计算机的万分之一)来说是非常重要的。实际上 SHELX-76 在几乎所有的现代 FORTRAN-95 编译器中仍然能够编译并且运行正确。

当时我自认是属于喜欢应用各种物理方法的无机化学家。我的博士论文题目就是《无机氢化物的 NMR 研究》(导师 Evelyn Ebsworth)。当我 1978 年进入格奥格-奥古斯特-哥廷根大学(即哥廷根大学)后,我发现我的德国同事们比起我来是多么更擅长于“烹饪”(制备化学)。我觉得自己围绕晶体结构解析展开工作将更好,因为当时他们迫切需要表征他们自己合成的所有化合物。

20 世纪 60 年代,我们擅长使用的结构确定方法之一是气相电子衍射,它可以用于确定相当不稳定的,具有与空气接触就爆炸的特性的一 SiH_3 衍生物的结构。使用这种方法需要先在剑桥大学合成样品并带到格拉斯哥大学,再到曼彻斯特的 UMIST。在那里 Durward Cruickshank 拥有国内唯一的可运转的气相电子衍射仪器。在一次访问中,我向 Durward 提到我将需要做些 X 射线晶体学的工作,因为不是我们所有的样品都具有足够的挥发性从而可以在气相中确定结构的。并且提到我找到了一台 X 射线发生器和一台魏森堡相机,但是仍然需要为 Titan 电脑写一个合适的 Autocode 程序来分析得到的数据。Durward 非常友善地提供了一些关于最小二乘精修的意见。后来这些意见被他发表于

1969年在渥太华举办的计算培训班。它们组成了今天SHELX最小二乘精修的基础。

SHELX-76

SHELX-76是为我自己和我的学生而写的，我从没有想到它会被剑桥大学这个象牙塔外的人使用。无论如何，这个程序经过几年相当完善的调试，有一个权威的发行版本显然是一个好主意。最终确定为权威的发行版本被称为SHELX-76，它包含对魏森堡相机数据的Lp和吸收校正部分。此外，我还为我们用的魏森堡几何衍射仪写了二进制控制程序以便尽可能多地使用4 K大小的12位字符存储器。很幸运的是利用方向余弦的性质使得程序也可以处理其他数据来源。在SHELX-76中除了上述的数据处理，还包括用于产生独立衍射点列表文件的数据合并、用于结构解析的有点粗糙的直接法和帕特逊法模块、最小二乘结构精修、独立参数的计算和傅里叶合成。这些导致整个程序过于庞大，以至于5 000行FORTRAN语句相对于个体穿孔卡来说太臭长了，不便携带。因此我为FORTRAN写了一个小型压缩程序，同时也为测试数据写了另一个小型压缩程序（它使得每张穿孔卡平均保存9个衍射点，每个衍射点大概9字节——但是这种压缩使数据稍微丧失了一些精确性）。程序，测试数据和（未压缩的）FORTRAN解压缩程序能全部装入一个标准的带2 000张穿孔卡的盒子里，可以被邮寄或者随我周游世界。实际上这些被压缩的数据仍然能够用“HKLF 1”命令读取并且当因时网^①(BITNET)出现后还短暂地流行了一段时间。曾经有一次当我正在度假时，一个学生碰翻了盛放一个重要晶体的唯一一套数据的卡片盒，卡片掉得到处都是，但是在我回来前，他成功解决了代码问题从而把卡片按顺序放回盒内。

一个问题很快出现了——程序中数组维度只能用于160个原子（包括氢原子）的限制确实小了点——我本来觉得它永远不需要增加。Dobi Rabinovitch解决了如何增加数组维度用于处理400个原子的办法并且加入这个程序中产生了新的规范版本。后来我又遇到将这个程序移植到通用数据公司的首批微型计算机上的麻烦。我能够克服内存限制（这个程序和操作系统必须适合于64 K字节的内存）的问题是依靠“覆盖(Overlay)”技术的广泛应用（只在内存中保留一部分可执行代码）以及相当有效的分块-级联最小二乘精修算法。该算法以系列动态选择的小规模局部块结构的处理来精修整个结构，并且仅对上一轮精修中变化的原子重新计算结构因子贡献。这个作品成为我接受并为Syntex公司

^① 1980年美国纽约市立大学和耶鲁大学的研究者们建立的一个学术研究网络，也有比特网等译名。——译者注

(后来变为 Niccolet 公司,随后转为 Siemens 公司,最后成为 Bruker 公司)编写的 SHELXTL 版本的 XLS 精修程序的基础。因为 XLS 只适用于 Nova 计算机中的带 2 字节缓存的存储器,所以它很难进一步扩展,甚至难于修改漏洞。

SHELX - 97

在有关直接法解析结构方面, Michael Woolfson 和 Lodovico Riva di Sanseverino 组织了一些培训活动。第一次活动于 1970 年在帕尔马举行,从 1974 年开始活动则改在埃利斯。这些优秀的培训使我受益良多。20 世纪 80 年代,直接法取得的发展促使我决定单独编写一个结构解析程序,即 SHELXS - 86。SHELXS - 86 在 1993 年最终伴随着一个新的精修程序 SHELXL 问世了,究其原因部分是因为 Syd Hall 和“Acta Crystallographica”杂志的编辑们老是要求我编写 cif 格式输出程序。但是 cif 文件一点也不是理想的解决晶体学数据交换和存档问题的办法。虽然 cif 文件比相应的 SHELXL.res 文件长,但是它缺乏很多信息,比如精修中使用的约束和限制条件。在 1997 年 SHELXS 和 SHELXL 被再次更新,随后它们被证实足够可靠,不用再进一步修改了。这两个程序(包括后来为大分子相角问题而写的 SHELXC、SHELXD 和 SHELXE 程序)在它们公开前已经经过多年的测试,发布的结果版本已经处于调试足够完善的阶段。这和当前一般的编程原则不同,它们都是尽可能快地分发程序代码,用户理所当然会碰到“臭虫”。上述程序加上处理 cif 格式文件的 CIFTAB 和与大分子领域的软件交互的 SHELXPRO,一起构成了众所周知的 SHELX - 97。

程序手册一直是一个问题,因此我从 1992 年开始每次一个地发送这个程序集的 β -测试版本,每个潜在的 β -版测试者都被赋予一份手册的拷贝并被告知:只要能告诉我手册中至少 3 处错误或者有其他好的改进建议,那么他们将继续获得拷贝。然后我根据收到的意见全部做了更正,又将更正版本发送给下一批“豚鼠”^①。虽然首批测试者看了手册并发现了大量的拼写检查错误(我的拼写从来不是很好),然而在送出几百个测试版本后,人们开始抱怨这完全是一个“恶魔的阴谋”,因此我简单总结了一个不打算再送出以征求意见的自以为无错的(这是不可能的)程序手册来聊以塞责。

程序风格

几乎没有和 SHELX 同样古老的软件在今天仍广泛应用(虽然 ORTEP 软件也是一个甚至更加古董的幸存者),可能原因之一是 SHELX 使用一个非常简单的 FORTRAN 标准子集,甚至更后面的对 SHELX 系统的扩展也是如此,这

① 在西方,豚鼠常用于实验,这里指代被选中的测试者。——译者注

就使得移植这些程序到新的电脑硬件中显得轻而易举。和其他编程语言相比, FORTRAN 保持着显著的稳定性和向上兼容性。工作期间我学了一些 C 和 C++, 几年前甚至还进修了 PASCAL 课程, 但是我仍认为 FORTRAN 是编程语言中解决复杂数据处理问题的选择。FORTRAN 没有要逐渐消亡的迹象, 其应用正被 Linux 系统中唾手可得的优秀 FORTRAN 编译器进一步扩大。巨大的 FORTRAN 科学软件代码基石所产生的一种绝对惰性使我们有理由相信它们在漫长的未来仍将一直存在。FORTRAN 有很多优秀的数值计算程序库, 但是我宁愿不用这些程序库, 自己编写 SHELX 的每一行代码。这么多年来, 程序相当强的可移植性就是因为没有随着某个数值计算库而受限于特定的时代。此外(按照现代标准), 编写这些程序时我非常注意执行速度和内存调用的优化, 甚至达到“过犹不及”的地步, 导致的一个“负面效应”是执行程序时再利用编译器的优化功能几乎不会进一步得到多少改进。可能就是这种斯巴达式编程风格, 比如说一维数组的命名限制用一个字母并且要求注释简洁——这些起初是为了降低穿孔卡用量, 保证能够压进一个盒子——完全阻止了程序代码的“改进”。

用户界面

作为 SHELX 的重要部分之一, 也让我费尽心机的就是用户界面。程序实现了所需的输入和输出文件的数目尽可能最少, 同时不用配置文件或者环境变量。因此对结构精修来说, (一般静态链接的)可执行 SHELXL 程序放在 PATH 定义的位置后, 所需要的全部东西就是扩展名分别是 .hkl(包含衍射数据)和 .ins(包含除衍射数据外的别的内容)的两个文件。SHELX-76 经常用“HKLF-1”从单一的卡片盒中读取并链接被压缩的衍射点数据到前面取出的数据的末尾。如果能够找到一个读卡器, 同样的卡片盒也可以被现在的 SHELXL-97 读取并得到合理的结果。有些用户还会记得我对 .hkl 衍射数据文件格式最后做的小改动是在 1975 年。由于保持可兼容是软件的最高守则, 所以我现在不再进行改变, 即使很多人觉得应该在文件中的第一个衍射点前插入与晶面指标相对应的晶胞参数。

.ins 输入文件是让人们编辑的, 而不是计算机。缺省值的大量使用保证这个文件不大。使用缺省值需要仔细衡量, 因为软件 99% 的运行时间里都在使用着它们。当 SHELX-76 面世时, 该文件的一个罕见特性是输入格式自由化并且不被 FORTRAN-66 支持, 因此必须一个字节接一个字节地嵌入 FORTRAN 程序中, 不过最起码它是彻底可移植的。四个字符构成一个关键字在 SHELX 输入和通用英语语言中都扮演了重要的角色。除了缺省值外, .ins 文件中还存在别的特性使得它很难被其他计算机软件解析; 为节省空间我没有像 PDB 或者其他格式那样, 用“ATOM”作为每个原子的开始, 因此一个原子名

仅仅是一个键盘字符，没有其他预定的含义。当然，改变这些的确是好的想法，但是更加重要的还是保持向上兼容性。

精修策略

SHELX 的大多数内容主要基于其他人特别是程序用户的想法。我尝试在程序中加入自己的创新点子，结果有近 90% 是多余无用的。于是我仔细清除掉这些内容以便没有人会不慎误用它们。而在结构精修中证明是有用的残留创新点值得在这里说一下。其中一个就是引入了自由变量，允许简单、广泛地使用线性约束，而其他程序经常需要用户逐个编写特定的子程序来达到目标。在 SHELX-76 中特殊位置约束是自由变量的一个主要应用。到了 SHELX-97 时，特殊位置的识别和约束已完全实现自动化，并且现在经常使用自由变量的地方可能是耦合不同无序原子或基团的占有率的精修了，而其他蛋白质精修程序多数仍缺乏特殊位置和占有率的约束。刚性基团的定义（和去掉刚性基团约束）在 SHELXL 中是非常简单和直观的——尽管用户基本上不知道四元数在匹配标准碎片与所选电子密度峰方面潜在的强大应用。关联数组和 PART 序号的使用提供了一个简单而有效的定义无序和生成氢原子以及各种限制的框架。其他大分子程序则倾向于使用复杂得多的模板，在模板库中包含了所有化学键、氢原子等的定义（这是为什么一些蛋白质绘图程序不能画双硫键的原因）。SHELXL-97 的另一个创新是将循环差值傅里叶用于确定—OH 和—CH₃ 等基团中氢原子的最佳位置。“相似间距”限制和各向异性位移参数限制（DELU、SIMU 和 ISOR）也首次在 SHELXL-97 中广泛应用——虽然刚性键限制可能是 John Rollet 首次使用的。这些限制对大分子精修和小分子结构（多为溶剂分子）的无序处理是必要的。我确信将来我们能发现更好的限制位移参数的办法，这种发展是永无止境的。

我从没有想到 SHELX 后来会被用于大分子精修。20 世纪 90 年代早期，Zbigniew Dauter 和 Keith Wilson 一直在寻找可以利用汉堡 DESY 同步辐射的 EMBL 光束站收集的数据再次精修分辨率非常高的蛋白质结构的方法。在他们的鼓励支持下，我在程序中加入了一些针对这个目标的必要的特性，包括溶剂模型（基于 Dale Tronrud 和 Lynn Ten Eyck 在 TNT 软件中使用的方法）和最小二乘正规方程组的共轭梯度解法（CGLS）（见于 John Konnert 和 Wayne Hendrickson 编写的 PROLSQ 程序）。通过考虑前一轮循环中的偏差，我引入了一些加速 CGLS 收敛的措施。实际上 CGLS 法是非常鲁棒的，在大或小分子方面有更加广泛的应用。但是 CGLS 不能够估计参数的标准不确定度。因此最后一轮采用最小二乘精修循环——通常加入 BLOC 1 和 DAMP 0 0，对获得大分子的这些标准不确定度值来说是必要的。SHELXL 编程中最复杂的部分可能还是基于来

自全最小二乘矩阵求逆的所有关联项计算所有衍生参数的标准不确定度。

缺面和非缺面李晶的精修仍是大分子晶体学家没有注意到的问题。Garib Murshudov 和其他人的检测表明 PDB 数据库中累积的部分结构因为没有考虑到李晶而存在严重的错误。在发展用 SHELXL-97 处理和精修李晶的方法上，我的同事 Regine Herbst-Irmer 做出了主要的贡献。

多年来我收到过大量的来自出版商或者其他人员让我编写一本关于 SHELX 的书籍的请求，但我总是立即加以拒绝，因为对我来说，写程序比写书更有趣得多。因此当 Peter Müller 和他的作者团队终于为我完成了这件事，我对此感到高兴。他们的工作使我能够继续自己编写晶体学程序的爱好，而不用担心现在是我应该向世界上其他人解释如何使用它们的时候了。

George M. Sheldrick

哥廷根

2005 年 11 月

前 言

晶体学已成为确定物质结构的最重要手段，介绍晶体学基础的教材种类繁多。不过这本书并不是它们的又一个样本——因为它将要介绍没有被这些教材太多涉及的晶体结构精修的更高级部分。本书重点讨论晶体学者日常生活中遇到的实际问题，包含了如下专题：第一章首先介绍这本书所用的精修程序 SHELXL 的特性；第二章接着简要总结了结构精修过程；然后第三章及后面各章分别介绍了结构精修的方方面面，包括氢原子处理、原子类型指定、无序、非晶体学对称性和孪晶。关于蛋白质精修的一章介绍了大分子晶体学领域的一些特点并帮助读者理解 SHELXL 将蛋白质看成是非常大的“小”分子结构的观点。另外，这本书还包含关于结构验证（小分子结构和大分子结构）的两个小章节，以及解答经常被忽视的常见问题的一个总论。大多数章节都给出了基于 SHELXL 程序的精修示例用于对各种问题加以详细介绍。随书光盘提供了重现这些精修过程需要的所有文件。从这一点看，这本书类似一本操作指南，其操作可以在室内进行或者不受任何空间限制——只要你有一台笔记本电脑。

这本书其实是 SHELX 手册的补充，而不是类似于 SHELX 手册的东西。许多在手册里有详细介绍的内容在这里只是简略涉及。随书光盘包含了一个 SHELX 手册的 pdf 格式的文本，每一个与晶体学相关的研究结构均应该把它作为工具书——因为它是所有 SHELX 问题的最终权威参考。

晶体学家的培养过程经常让我联想起杰迪武士^①的训练——实际的知识只能由师傅对徒弟口耳相传。如果没有内行专家的帮助，外行或自学者是难以掌握的。即使这个世界里优秀晶体学家明显不像杰迪武士那么稀少，但是我想这本书仍可以为许多热心结构分析的科研工作者提供一个有用的工具。通过揭示一些技巧的内幕，我希望《晶体结构精修》这本书能有助于减少像 Richard Marsh、Richard Harlow 等这类擅长于发现其他晶体学者发表作品中错误和过失的人需要付出的工作量。

当开始写这本书时，为了避免与任何已经存在的教材重复，我就假设读者已经具有晶体学的基础。因此这本书不包含关于对称性、X 射线产生机理、衍

^① 杰迪武士为《星球大战》中代表正义的人类骑士，其训练需要师傅亲身指导，比如天行者卢克的成长就是一个典型。——译者注

射理论等内容。在书末尾“进阶读物”的小节里，我给出了介绍晶体学的经典著作，读者可以自行参考。

这本书的大部分章节由我编写；Regine Herbst-Irmer 写了李晶一章；Thomas Schneider 负责蛋白质精修；Anthony Spek 和 Michael R. Sawaya 分别编写了小分子结构和蛋白质结构的验证，SHELXL 的作者 George Sheldrick 为本书作序，介绍了 SHELXL 的简要历史。

我热忱感谢 Regine Herbst-Irmer 等四位作者对这本书的无价贡献。另外，我要特别感谢 George Sheldrick 从 1996 年起成为我的“杰迪师傅”以及他对这本书的支持和帮助。没有他就不会有这本书！我也感谢 Claire Gallou-Müller 和 Dan Anderson，他们通读了我的草稿，始终支持我在写作中的各种“奇思妙想”。

Peter Müller

马萨诸塞州剑桥

2005 年 12 月

英文原著作者

Dr. Peter Müller

Department of Chemistry

Massachusetts Institute of Technology

77 Massachusetts Avenue, Building 2, Room 325

Cambridge, MA 02139, USA

Dr. Regine Herbst-Irmer

Department of Structural Chemistry

Institute of Inorganic Chemistry

University of Göttingen

Tammannstr. 4

D – 37077 Göttingen, Germany

Prof. Dr. Anthony L. Spek

Laboratory of Crystal and Structural Chemistry

Bijvoet Center for Biomolecular Research

Utrecht University

Padualaan 8

3584 CH Utrecht, The Netherlands

Dr. Thomas R. Schneider

IFOM – The FIRC Institute of Molecular Oncology

Biocrystallography and Structural Bioinformatics

Via Adamello 16

I – 20139 Milan, Italy

Dr. Michael R. Sawaya

UCLA Technology Center

University of California Los Angeles

Box 951662

Los Angeles, CA 90095 – 1662, USA

郑 重 声 明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010)58581897/58581896/58581879

传 真：(010)82086060

E - mail：dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编：100120

购书请拨打电话：(010)58581118

目 录

1	SHELXL	Peter Müller	1
1.1	SHELX 程序包		1
1.1.1	SHELXTL 和其他程序		2
1.2	SHELXL		4
1.2.1	程序组成		4
1.2.2	指令文件 name.ins		5
1.2.3	衍射数据文件 name.hkl		5
1.2.4	SHELXL 中的数据合并		6
1.2.5	连通性表		6
2	晶体结构精修	Peter Müller	9
2.1	最小二乘精修		10
2.1.1	精修应基于 F 还是 F^2 ——这会成为问题吗?		11
2.2	弱数据点和高分辨率截断		12
2.3	残差因子		14
2.4	参数		15
2.5	约束		16
2.5.1	位置占有率因子		16
2.5.2	特殊位置约束		16
2.5.3	刚性基团约束		16
2.5.4	浮动原点约束		17
2.5.5	氢原子		17
2.5.6	SHELXL 中的约束用法		18
2.6	限制		18
2.6.1	几何限制		19
2.6.2	位移参数的限制		21
2.6.3	其他限制		22
2.7	SHELXL 中的自由变量		24
2.8	结果		25

2.8.1	键长和键角	25
2.8.2	扭转角	25
2.8.3	共面原子	26
2.8.4	氢键	26
2.8.5	RTAB 指令	26
2.8.6	MORE 指令	27
2.8.7	cif 文件	27
2.9	精修问题	27
3	氢原子	Peter Müller 29
3.1	氢原子的 X—H 键长和 U_{eq} 数值	30
3.2	与不同类型原子成键的氢	31
3.2.1	与碳原子成键的氢	31
3.2.2	与氮或氧成键的氢	31
3.2.3	与金属成键的氢	32
3.3	在 SHELXL 中定位氢原子	33
3.3.1	HFIX 指令中最常用的 m 和 n 取值列表	33
3.3.2	酸性氢原子的准自由精修	34
3.4	SHELXL 中的氢键信息	35
3.5	示例	35
3.5.1	常规氢原子定位操作: $C_{31}H_{54}MoN_2O_2$	35
3.5.2	Zr 基氢化物中的氢原子	38
3.5.3	酸性氢原子和氢键	40
4	原子类型的指定	Peter Müller 45
4.1	电子皆“蓝色”	45
4.2	化学知识	46
4.3	晶体学知识	47
4.4	示例	48
4.4.1	四联 $InCl_3$ ——N 还是 O?	48
4.4.2	钴基化合物	52
4.4.3	搞混的中心金属原子	53
5	无序	Peter Müller 59
5.1	无序类型	61