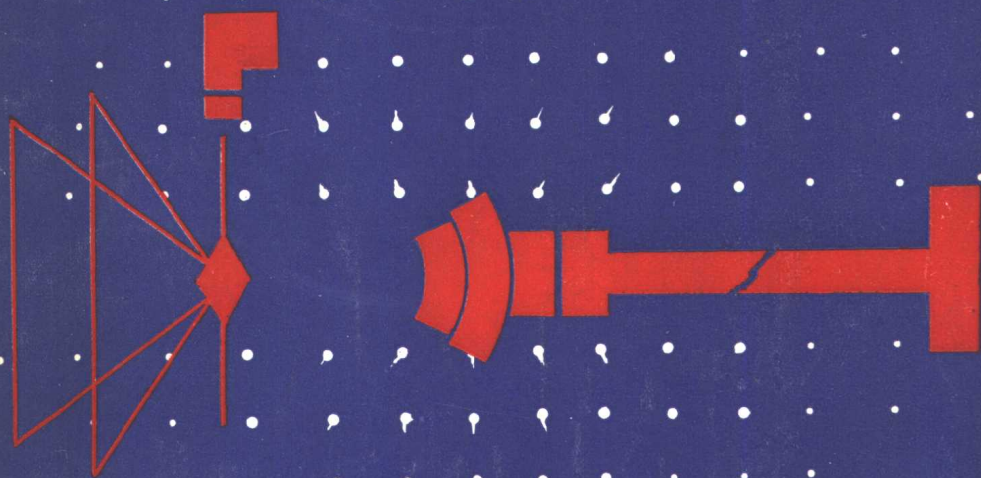


X—射线晶体学

单晶体结构分析理论和实验导论



59

[英] G·H·W·米尔本 著 / 王守道 译

高等教育出版社

2.1

X-射线晶体学

单晶体结构分析理论和实验导论

〔英〕 G. H. W. 米尔本 著
王 守 道 译

高等教育出版社

内 容 简 介

本书以简明扼要的方式叙述了 X-射线晶体学的基础理论和实验技术,并以浅显易懂的实例来加以说明。

全书共分四部分:第一部分是关于晶体学的基础知识。第二部分介绍衍射强度数据的收集和处理。着重描述了四圆衍射仪的原理。第三部分是晶体结构分析方法,其中包括直接法和重原子法。最后一部分所介绍的计算程序有派特逊合成、傅里叶合成、最小二乘精化等。

本书适用于对 X-射线晶体学感兴趣的非本专业工作者及理科高年级学生。对专门从事这项研究的初学者来说,这本书可作为一本入门的指南。

G. H. W. Milburn

X-Ray Crystallography

An Introduction to the Theory and Practice of
Single-Crystal Structure Analysis

X-射线晶体学

单晶体结构分析理论和实验导论

〔英〕G. H. W. 米尔本 著

王守道 译

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 7.5 字数 181,000

1983年9月第1版 1984年9月第1次印刷

印数 00,001—4,310

书号 13010·0916 定价 1.40 元

译 者 序

对初学者来说, X-射线晶体学的内容似乎过于庞杂而使人颇有不知从何入手之感。这本小书可以为他们提供一个入门的指南。

原著以简练的笔触, 选择最基本的理论和实验技术, 按照实际测定晶体结构时所遇到的问题为序, 逐步将读者引向深入。特别值得一提的是书中着重介绍了“直接法”、“四圆衍射仪”和“晶体学电子计算程序系统”三项新的发展, 使读者能对现代 X-射线晶体学的精华部分有一个较完整的了解。书中还引入了许多重要的文献, 可供读者进一步钻研时参考。

书中涉及的专业词汇均以‘英汉物理学词汇’(科学出版社, 1975)为准。有关的人名主要根据‘英语姓名译名手册(修订本)’(商务印书馆, 1973)译出。

本书初译稿曾请傅亨、徐端夫同志校阅了部分章节, 李家驹同志帮助整理了译稿, 范海福同志对许多疑难问题提出了确切的意见对此译者一并表示衷心的感谢。

由于译者水平所限, 文中难免有错误和不当之处, 恳请各位读者给予批评指正。

王守道

书于

北京 中国科学院
化学研究所

1982. 9. 6.

序 言

本书的目的是为了向读者提供使用 X-射线衍射方法来解释晶体结构所需要的基础知识。

通常,人们并不了解 X-射线方法在科学问题上的应用有多么广泛。任何一种与晶体中原子位置的知识有关的科学领域,都能够有效地利用 X-射线晶体学。蛋白质、金属络合物、有机物分子以及地质学上感兴趣的晶体结构,都能用 X-射线方法来测定。随着结构测定工作而发展起来了必需的电子计算机程序,利用这些程序,可以使得对测量的衍射数据所作的复杂计算变得容易一些。此外,晶体学的理论还在经常充实和改进,与此同时,数据收集和测量的方法也都在不断地加以完善。

从这短短的序言里可以看出,使用 X-射线衍射方法来解释晶体结构,对化学家、生物学家、生物化学家、物理学家、地质学家和数学家们来说都是很感兴趣的,更不必说对晶体学家了。实际上,晶体学的应用是不受限制的,对许多学科的科学家的说来,晶体学能开辟很多令人振奋的新领域。

本书适用于任何希望学习晶体对 X-射线衍射的人,尤其是高年级理科大学生和第一学年的晶体学研究生。

本书的主题是沿着实际晶体结构测定的实验步骤而广泛地展开的。书中的前几章涉及到了晶体的光学检验和晶体的安置、X-射线照相机的使用方法和照相数据的解释。后面的章节讨论了数据处理和有关的计算机程序。书中还描述了典型的自动化衍射仪。尽管不能设想衍射仪能代替久经考验的照相法,但是它却能

使 X-射线数据的收集更为方便。另外还有一种自动收集数据的方法,就是用电子计算机控制的扫描器(自动光密度计——译者注)来自动测量照片的数据。

著 者

目 录

第一部分 晶体学原理	1
一、基本概念.....	1
二、实验技术.....	28
第二部分 强度数据的收集和测量	68
三、魏森堡和旋进照相机.....	68
四、自动化数据收集和测量.....	86
第三部分 晶体结构分析——测量强度数据的处理	116
五、解决相角问题.....	116
第四部分 晶体学计算程序	196
六、晶体学程序介绍.....	196
参考书目	211
参考文献	212
英汉名词对照索引	218

第一部分 晶体学原理

一、基本概念

引言

晶体结构所固有的周期性及其所含原子间距的量值例如： $\text{C}-\text{C}$ 单键的长度是 $1.5445\text{\AA}$ ，使晶体能用作波长与原子间距相仿的 X-射线的衍射光栅。晶体结构的测定是依靠数学方法把衍射的 X-射线进行重新组合，以合成产生这些衍射线的分子结构的图像。也就是说，可以用数学透镜来观察晶体中的分子。

如果能从衍射数据作出表示晶胞内容物的三维电子密度图，那么这个晶体结构就被认为解出来了。这里所指的晶胞是晶体点阵的结构单元。当然，这种电子密度图必需具备化学上的“合理性”。这些分子并不一定完全处于同一个晶胞之中，常常发现它们越过了所选择的晶胞边界，因此，必需在模型中再建立几个相邻的晶胞，以便得到完整的分子结构。当寻找分子间的联系，例如氢键时，也需要这样做。

在着手研究之前，如果能对晶体先进行化学分析，以保证实验晶体具有所预期的成分，这样就能避免许多麻烦。本书假定一个结构测定的起点，为已经获得了已知化学成分的晶体，现在就希望得到它的分子结构。

晶体点阵¹

晶体中包含着许多以重复的三维图形排列的原子。这种图形的每个重复单元可以是一个原子或是一个原子团，如果将其视作

一个点,那么就产生了一个三维点阵。当在点阵的各个阵点之间作连线时就能得到一个空间点阵,如图 1.1(a)所示。由此可见,空间点阵是由许多像盒子一样的单元所组成。这种单元的尺寸是由在三个不共面的方向 a, b, c 上各点之间的空间点阵的长度来确定。这些平行六面体就叫做晶胞,晶体结构具有周期性(根据晶胞的内容物而定),这种周期性是以图形的基本单位沿着 a, b, c 三个方向作平移来表征的。

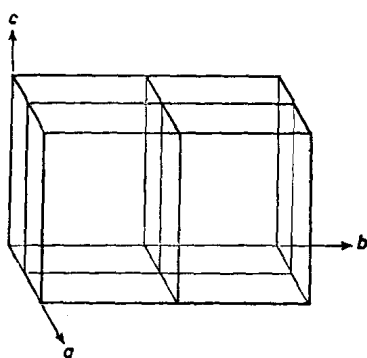


图 1.1(a) 一个空间点阵

通过晶体结构的阵点可以画出许多平面组,晶体对 X-射线的衍射,能够当作 X-射线被这些平面的反射来处理。因此,可以用一种独特的方式来描述每个平面组,所谓的米勒(Miller)指数即用于此。起初,推导出米勒指数是用来描述晶体表面的,但是对晶体中的任何平面和平面组也同样适用。

米勒指数

首先,在晶体中选择一个参考平面——参数平面(parametral plane)²,再把米勒指数分配给各个晶面。参数平面可以是任何与三个晶轴 a, b 和 c 相截的一个平面。晶体中任何其它平面都可以用 $\frac{a}{h}, \frac{b}{k}, \frac{c}{l}$ 来描述。这里的 h, k 和 l 是小的整数或零,称之为平面指数。图 1.1(b)表示一个与轴的截距为 a, b 和 c 的参数平面。图 1.1(c)表示平行于垂直向上的 c 轴而切割 a 和 b 轴的一系列等间距平行面。这些平面就用其截距 $\frac{a}{1}, \frac{b}{3}, \frac{c}{0}$ 来描述。用这组平面的截距去除参数平面的截距就可得出米勒指数。在这种情况下

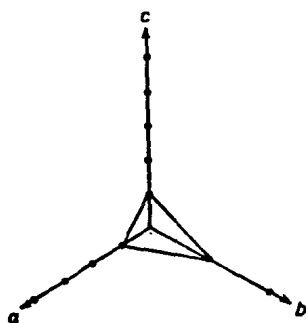


图 1.1(b) 一个参数平面

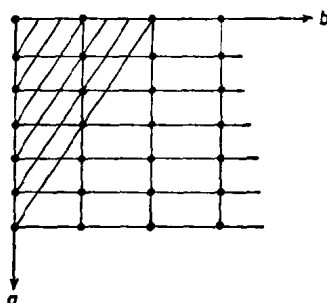


图 1.1(c) 平行的平面

可得:

$$\frac{\frac{a}{a}}{\frac{1}{1}} \quad \frac{\frac{b}{b}}{\frac{3}{3}} \quad \frac{\frac{c}{c}}{\frac{0}{0}}$$

即:

$$1 \quad 3 \quad 0$$

因此,凡是含有一个这种平面的晶面就是(130)面,它与这组截距为 d_{130} 的平面平行。

如果以同样的方法来处理参数平面本身则可得:

$$\frac{\frac{a}{a}}{\frac{1}{1}} \quad \frac{\frac{b}{b}}{\frac{1}{1}} \quad \frac{\frac{c}{c}}{\frac{1}{1}}$$

即:

$$1 \quad 1 \quad 1$$

参数平面的指数总是 111。

这种给平面分派指数的方法也可看作为: 有一系列的等间距平行面,分别以间隔为 $\frac{a}{h}$, $\frac{b}{k}$ 和 $\frac{c}{l}$ 与 a , b 和 c 轴相交,该平面的米勒指数就是 hkl 。因此:

1. 切割晶胞所有三个轴的晶面具有三个指数 hkl 。
2. 切割两个轴而且平行于第三个轴的晶面具有指数 $0kl$, $h0l$ 或 $hk0$, 视其平行于 a , b 或 c 轴而定。

3. 切割一个轴而且平行于另外两个轴的晶面具有指数 $00l$, $0k0$, $h00$, 视其平行于 a 和 b , a 和 c 或 b 和 c 轴而定。

通常, 把晶面反射的 X-射线作为布喇格(Bragg)公式(见后)中的一级反射来处理, 即: $n=1$ 。但是在求晶面指数时也要考虑到 n 的值。例如, 200 反射就当作 200 面的一级反射, 而不作为 100 面的二级反射来处理。这种习惯用法与分派指数的方式是一致的, 从而避免了许多混乱。

米勒指数用来描述点阵平面和晶面时通常加一个圆括号, 例如: (hkl) 。当描述倒易点阵点或 X-射线反射时则不加括弧, 即: hkl 。

晶系

组成空间点阵的晶胞并不一定具有三个互成直角的轴。这些轴的长度可以从三个轴完全相等一直变化到没有两个轴是相等的。晶体可属于七种可能的晶系。这七种晶系是由晶胞的几何关系来表征的。

图 1.2 表示一个典型的右手坐标系晶胞。晶胞的轴和夹角都按照习惯的方式来标明。

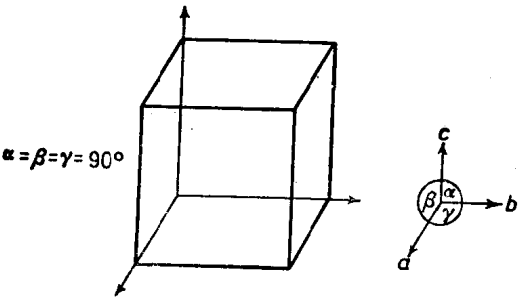


图 1.2 一个正交晶胞

表1.1 表示每个晶系中轴与夹角之间的关系。

表 1.1

晶 系	晶轴关系	夹 角 关 系
三斜	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
单斜	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
正交	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
四方	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
六方	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
立方	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
三方 i 菱面体轴系	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ, < 120^\circ$
ii 六方轴系	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$

表 1.2

点 阵 符 号	阵 点
P (简单)	在角上
I (体心)	在角和晶胞中心上
A (在两个面心上)	在角和 A 面心上
B (在两个面心上)	在角和 B 面心上
C (在两个面心上)	在角和 C 面心上
F (在全部面心上)	在角和全部面心上
R (菱面体)	在角上

表 1.3 各晶系的点阵符号

晶 系	可能的点阵	晶 系	可能的点阵
三 斜	P	六 方	P
单 斜	P, C	立 方	P, F, I
正 交	P, C, F, I	三 方	R
四 方	P, I		

讨论至此，还仅仅考虑了初基晶胞，其阵点都位于晶胞的角上。单斜、正交、四方和立方晶系还可能有这样的点阵，其阵点不仅位于晶胞的角上，而且还位于面心或体对角线的中点上。它们

被称为带心点阵,共有七个。再加上七个简单点阵便组成了 14 种布拉维(Bravais)点阵³。每一个点阵类型都用一个点阵符号来表示。表 1.2 表示各种可能的符号。表 1.3 表示点阵类型在各晶系中的分布。

晶体及其对称性

外部对称性

1912 年冯·劳埃(von Laue)证明了晶体对 X-射线的衍射能力,这是晶体学发展史上的一个重要里程碑。在这之前的研究工作主要涉及晶体的外形和推测其内部构造。1912 年以来,晶体学家们通过各自的研究途径,以不同的方法成功地解决了一些日趋复杂的晶体结构,所有这些成就都是根据在 1912 年之前所提出的晶体分类和晶体对称性理论而取得的。

1784 年阿贝·郝羽宜(Abbé Haüy)在观察方解石的解理方向时提出了这样的设想:不断地解理一块晶体,最终能获得构成晶体的基本单元。根据他的设想,这种基本单元的形状依赖于晶体所属的晶系。其后,郝羽宜用重心之类的点来代替基本单元,连接这些点就能产生一个点阵。近代的晶体对称性理论就是建筑在这个基础上的。

1780 年卡兰诺(Carangeot)精密地测量了晶体的面间角,并为此而发展了一种接触测角器。1809 年沃拉斯登(Wollaston)发明了反射测角器,能更精确地测定角度。因此,他不但证实了斯坦诺(Steno, 1669)、古格里米尼(Guglielmini, 1688)和德利思里(de l'Isle, 1772)的早期研究工作的详情细节,而且还证明了面间角守恒定律,即:在相同物质的不同晶体中其相应的面间角的值都是相等的。

利用晶体样品面间角守恒定律，通过极射赤面投影可以用图解的方式来描述晶体的对称性和理想外形。晶面的形状和大小受其生长条件的影响，因而不是描述晶体对称性的有效的标准。然而，由于面间角恒定，所以从晶体中心通过晶面所作的垂直线就具有重要的意义了。下面叙述如何使用这些垂直线来作极射赤面投影。

在晶体的中心取一点，并以此点为中心在晶体的周围作一个球。从这个中心能向每一个晶面作垂直线，并继续伸延到与球面相遇。这时在球面上产生了许多点，把全部北半球的点与南极点作连线，而南半球的点则与北极点作连线，并都在赤道平面上作出投影。在投影图上，北半球的点都用黑点表示，而南半球的点则用圆圈表示。该赤道平面即表示晶体的极射赤面投影。

如果能区分出由于晶体生长条件所引起的偶然的晶形，与用极射赤面投影表示的晶体对称性所要求的理想晶形之间的差别是很有用处的。这里需要引进两个术语：

晶癖和晶形。其定义如下：

晶癖——受晶体生长条件的影响而容易产生的各种晶面的发育情况。

晶形——晶体固有对称性所要求的一组晶面。

晶体可以具有一种以上的外形，而晶癖则是在晶体生长过程中各种晶体外形所可能产生的变形。

如上所述，晶体的理想外形可以用根据从晶体中心向各晶面引出的放射垂直线所作成的极射赤面投影来描述。该晶体所具有的对称性也可以根据对称元素群来表征。这些对称元素必需都作用于晶体的中心，其作用的方式将在后面作详细的解释。

对称性的词典定义是‘各部分的配置(即：排列)’，对晶体来说，有可能根据有限个数的对称元素来描述其内部和外部的对称

性。通常，辨认一个物体所具有的对称性的方法是进行某种几何操作使该物体能自身重合。这种操作可能是通过一个平面的反映，或是围绕一个 n 次轴的旋转，这里的 $360/n$ 是导致自身重合的旋转角度。

下面是晶体所具有的对称元素：

旋转轴——适用的有五种，即：1-, 2-, 3-, 4-和 6-次旋转轴。它们

用数字符号来表示， n (见上)的数值则分别为 1, 2, 3, 4, 6。

反轴——也有五种。它们的符号是 $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ 。一个反轴包含了经过 $360/n$ 度的旋转后再通过中心作倒反。

镜面——是一种对称面或镜面，以符号 m 来代表。它能把位于其一侧的物体通过反映在另一侧重现。换言之，即能通过一个平面的反映而产生自身重合。

如果根据已知晶体的外形对称性来分类，则可找出三十二种不同的晶类。同样地，上述对称元素具有三十二种可能的集合，即称之为‘点群’。对称元素不仅用来描述晶形和极射赤面投影，而且还能描述七种晶系、十四种布拉维点阵、以及围绕一个点如晶胞原点的晶体内部对称性。可以证明，通过(a)把三十二个点群与十四种布拉维点阵的对称要素相结合，或(b)引进两种新的对称元素：滑移面和螺旋轴，就能推导出描述晶体中所有可能的内部对称性排列的 230 个空间群。

内部对称性——点群和空间群

点群能用来描述存在于一个点周围的对称性，以及晶体形状和阵点周围原子或分子的排列。后者在测定晶体的结构时尤其重要。

在讨论晶体点阵时，重复单元被认为是一个点。借助于这个点来推导出三维点阵。在晶体中的三维结构的重复单元是原子团

或分子。它们和点阵点之间有着对称关系。这种关系可以用十种点对称操作中的若干种加以组合来描述。如果把每一种点对称操作组合都进行的话，那么就能得到三十二种晶体学点群。这些对称操作是考虑为作用在阵点上的，这个点通常是指晶胞的原点。这些对称操作作用的结果使这个阵点保持在原来的位置上。表 1.4 表示这十种点对称操作及其符号⁴。

表 1.4 对称元素的表示

操 作	符 号
旋转轴——二 次	2
——三 次	3
——四 次	4
——六 次	6
反 轴——三 次	$\bar{3}$
——四 次	$\bar{4}$
——六 次	$\bar{6}$
对称面(镜面)	$m(2)$
通过一点的倒反	$\bar{1}$
无对称性	1

现将十种对称操作的各种组合按习惯方式叙述如下：

1. 使用最少量的操作来描述对称性。其它的对称操作也就被包含在其中了。

2. 主轴写在前面，其余的轴写在后面，例如：42。

3. 当有一镜面平行于某一旋转轴时则先写轴，后写镜面，例如：4m。

4. 如有一镜面与一个四次旋转轴垂直，则可写作 4/m。

5. 如有一镜面垂直于四次旋转轴而另一镜面与其平行，则可写为 4/mm，即： $\frac{4}{m} \cdot m$

6. 反轴也采用相同的表达方式。

当使用对称元素描述晶体的内部排列时必需考虑到平移对称元素。这类元素有两种：螺旋轴和滑移面。如把它们与点群对称操作相结合，就能推导出描述晶体点阵对称性的 230 个空间群。滑移面的操作包含了通过一个平面的反映，以及平行于这个平面的平移。平移的距离等于产生直线点阵的平移量的某一分数。

螺旋轴是由围绕 2-, 3-, 4- 或 6- 次轴旋转和轴向平移所组成的。平移的距离是直线点阵平移的 $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ 或 $\frac{1}{6}$ 的倍数。

二次螺旋轴的符号是 2_1 ，是由围绕着二次轴的旋转和平移 $\frac{1}{2}$ 的轴重复距离所组成。表 1.5 表示各种可能的滑移面和螺旋轴的类型¹⁶。

表 1.5 滑移面和螺旋轴

对称元素	符 号	作 用
滑移面(轴向的)	a	平移 $a/2$
(轴向的)	b	平移 $b/2$
(轴向的)	c	平移 $c/2$
(对角线的)	n	平移 $(a+b)/2$ 或 $(b+c)/2$ 或 $(c+a)/2$
(菱形的)	d	平移 $(a \pm b)/4$ 或 $(b \pm c)/4$ 或 $(c \pm a)/4$
螺旋轴	2_1	平移 $a/2$, $b/2$ 或 $c/2$, 沿着轴的方向
	3_1	平移 $c/3$
	3_2	平移 $2c/3$
	4_1	平移 $c/4$
	4_2	平移 $2c/4$
	4_3	平移 $3c/4$
	6_1	平移 $c/6$
	6_2	平移 $2c/6$
	6_3	平移 $3c/6$
	6_4	平移 $4c/6$
	6_5	平移 $5c/6$