

X 射线衍射结构分析与同步辐射

韩福森

人类对物质结构的认识可以按尺度分为若干层次。直接影响物质的各种物理和化学性质的往往是原子间的结构状态。这可以描述为分子结构、晶体结构和原子近邻结构等等。对于材料科学和生命科学来说了解这类结构是这些领域科学研究工作的基础。但是人类目前的技术水平还很难做到直接观察这个尺度上的真实结构图象。所以采用间接的测量办法就成了解决这些问题切实可行的途径。这类间接方法多数都是利用各种光子、粒子与待测结构发生相互作用,然后对作用结果加以分析,从而得到真实结构。使用波长与原子间尺度相近的 X 射线来进行结构测量的方法,有七十多年的发展历史,已经相当成熟,在名目繁多的测量方法中占有重要地位。而这类方法本身又可以分为:吸收、散射、衍射和荧光等不同的测量。其中对于晶体结构的测量来说,衍射方法既简捷又有效。

一、X 射线衍射方法

(一) 什么是晶体:

固体材料具有稳定的结构,当组成这些结构的原子或原子集团按照一定的规律三维周期性地重复排列时,我们称这种材料为晶体,而最基本的重复单元称为晶胞。晶胞的三个平移量称为晶胞参数,用 a 、 b 和 c 来表示。晶体结构的最大特点在于它有严格的对称规律。晶胞的平移对称性称为宏观平移对称性,它除了包括晶胞的三个基本平移矢外,还有体心、面心、底心等平移(图 1(a))。另外还有旋转和反演两种对称性,它是指 2、3、4、6 次旋转对称轴和 σ 反演中心,以及由它们相互组合成的 2 (即对称面 m)、 $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 、 $\bar{6}$ 轴等等(图 1(b))。在具体结构中又有所谓微观平移对称性,它与旋转对称性相结合组成 a 、 b 、 c 、 n 、 d 等五种滑移面积 2_1 、 3_1 、 3_2 、 4_1 、 4_2 、 4_3 、 6_1 、 6_2 、 6_3 、 6_4 、 6_5 等螺旋轴(图 1(c))。按照晶体所包含的最高对称轴分类可以分成:三斜、单斜、正交、三方、四方、六方和立方等七个晶系。七个晶系与宏观平移对称性相组合只能得到十四种晶胞,称为 Bravais 格子或者 Bravais 点阵(图 1(a))。旋转与反演对称元素相互结合可以组成 32 种对称结构称为点群。将旋转、反演以及宏观、微观平移对称性全部组合起来,可以总共得到 230 种构型,称为 230 个空间群(图 1(d))。晶系、Bravais 点阵和空间群是晶体对称性的基本标志。

为了描述晶体内部的各种平面,规定:有一平面

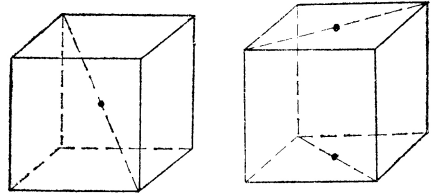


图 1(a) 体心晶胞与底心晶胞

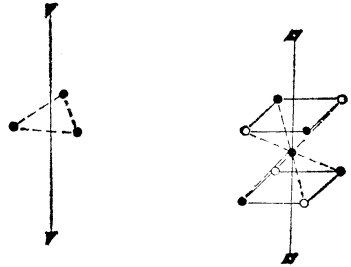


图 1(b) 3次轴与4轴

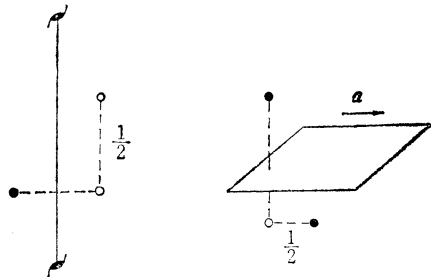


图 1(c) 2₁螺旋轴与 σ 滑移面

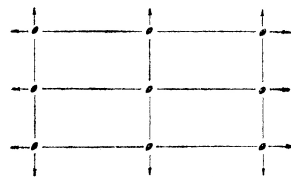


图 1(d) 空间群 $P222$ 。

图 1 晶体对称性举例

与晶胞矢量 a 、 b 、 c 相交:截距为 A 、 B 、 C , 则

$$\left(\frac{A}{a}, \frac{B}{b}, \frac{C}{c} \right)$$

的最小不可约整数称为与该平面平行晶面的晶面指数,记作 (hkl) 。

(二) X射线与晶体的相互作用:

晶体由大量的晶胞周期排列而成,每个晶胞内含有有一定数目的原子。X射线与原子之间的相互作用可以分为: X射线经过样品后的吸收、X射线对原子内层电子(K系和L系)的激发、以及X射线被原子周围电子的相干散射作用等等。而衍射现象则是由于散射波之间的干涉造成的。

由于晶胞的严格三维周期排列,可以把一个晶体看成是一个三维的立体光栅。用一束单色X射线照射晶体样品,将能记录到一套复杂的衍射斑点图案。

二、衍射实验

X射线衍射实验所必需的条件是: 光源-数据采集-数据处理三个系统。

(一) X射线源:

一般称波长从 $100 \text{ \AA} - 0.01 \text{ \AA}$ 的电磁波为X射线。其中 $100 \text{ \AA} - 5 \text{ \AA}$ 段叫作软X射线, $5 \text{ \AA} - 0.01 \text{ \AA}$ 叫作硬X射线,结构分析所使用的是 $2.5 \text{ \AA} - 0.5 \text{ \AA}$ 范围内的单色X射线。目前最常用的X射线发生器结构如图2, 阴极发出的电子在强电场的作用下高速打到金属靶面,产生强烈的韧致辐射,这表现为产生连续谱X射线。同时电子的能量使得靶原子内层的K系与L系电子激发,当外层电子向这些空能级跃迁时产生特征辐射。因此X

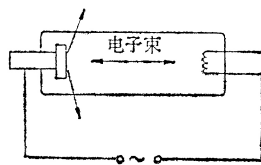


图 2

射线发生器给出的是在X射线连续谱的背底上加一些特征谱,通常最强烈出现的特征线是靶材料的 K_{α} 和 K_{β} ,对结构分析来说常常直接使用其 K_{α} 辐射。为了适应各种情况对波长的需要,一般只能采取改变靶材料的办法。

为了去掉部分背底和 K_{β} 发射线,粗略地得到单色 K_{α} 波长,可以选用一种K吸收边恰在靶材料的 K_{α} 和 K_{β} 之间的元素做成滤波片,放在X光源出口处将大部分 K_{β} 吸收。

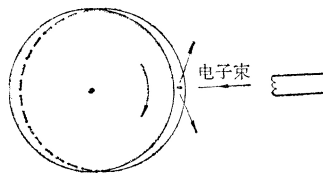


图 3

由于X射线的产生效率只有0.1%左右,一只3K_α的X射线发生器所能提供的单色X射线只能达到 $10^9 - 10^{10}$ 光子/秒左右。进一步提高功率将由于散热问题烧毁靶面。为了解决强X射线源问题,近年来开始比较多的使用转靶X射线发生器,由于不断地变动电子束轰击靶面的位置(图3),散热问题得到较好的解决。

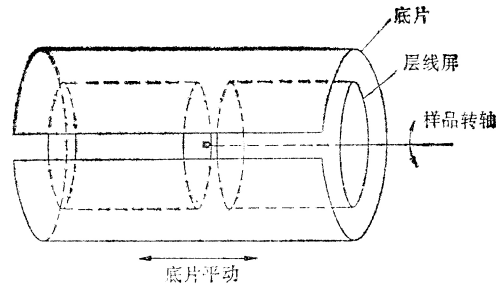


图4 Weissenburg法样品和底片的运动方式

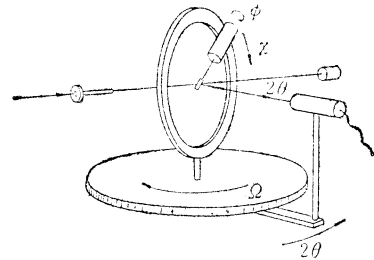


图5 四圆衍射仪的 ϕ 、 χ 、 Ω 和 2θ 四个圆的运动方式示意图

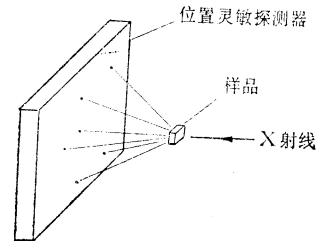


图 6

目前已经有100kW功率的转靶X光机供使用。尽管如此在波长和强度等方面仍然不能满足结构分析中许多特殊情况的要求,这些缺点只有使用同步辐射光源后才能很好的克服。

(二) 数据采集系统:

一束单色X射线入射到一个晶体样品上,将在一个相当大的立体角范围内产生衍射图案,采取这种衍射图案有照相和探测器两大类方法:

在照相方法中,由于设计上样品和底片的运动方式不同又分成许多种照相机,其中结构分析上最常用的有: 迴摆法、Weissenburg法、螺旋法和 Arndt-Wonacott方法等等。图4以 Weissenburg法为例表示出晶体样品和底片的运动方式。

随着电子计算机的广泛应用,使得由电子计算机控制的全自动探测器衍射数据采集系统完全有可能代替各种传统的方法。这种系统的一个典型代表就是四圆衍射仪。为了用探测器记录到一个衍射斑点的强度,必须首先将这个衍射对应的晶面转动到符合 Bragg

条件的方位上去,使得它产生衍射。这需要使晶体作一个三维的转动才能完成,这由三个圆周运动组合而成,为了记录这个衍射,再将探测器做第四个圆周运动转到衍射方向,进行强度采集,这就是四圆衍射仪的四个圆(图5)。在四圆衍射仪开始正式采集数据之前,首先让探测器任意测量出7—25个衍射方位,据此计算机将自动分析出晶体的晶胞参数等等。然后根据这些参数有目的依次收集全部所需的衍射点强度数据。一般情况下一个晶体样品要收集几百至几千个衍射点数据,这一过程往往要进行几天才能完成。

近年来发展起来的另一项有广阔前景的探测系统就是二维位置灵敏探测器。这种探测器可以同时记录

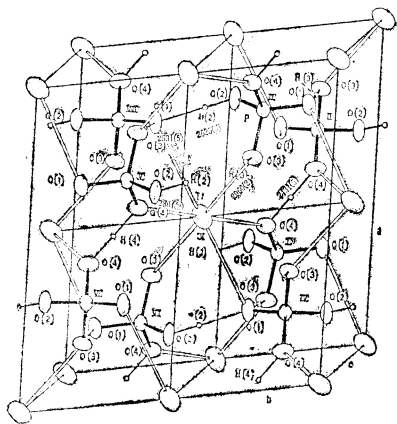


图7 晶体结构举例—— $\text{TiH}_2(\text{PO}_4)_2$ 晶体结构;
空间群: C_2/c ; 晶胞参数: $a = 10.307 \text{ \AA}$,
 $b = 7.748 \text{ \AA}$, $c = 9.609 \text{ \AA}$, $\beta = 100.8^\circ$ 。

一定立体角内的全部衍射强度(图6),而且不需要复杂的机械装置,这样不但大大的节约了时间而且为一些动态观察提供了可能性。

(三) 数据处理系统:

数据处理系统是一些计算机程序组,它的任务是由衍射强度数据出发,最终得到精确的晶体结构。

三、同步辐射在衍射实验中的应用

由于同步辐射的优异特性近年来被日益广泛地应用于晶体衍射结构分析中,其主要应用方面有:

(一) 小分子晶体结构分析:

小分子晶体是指晶胞内原子数目少于200—500的晶体,它可以是有机、无机等各种天然或人工合成的化合物。目前解出的晶体结构中这一类结构占99.9%以上,一般情况下只要能够得到合适大小的良好晶体样品,经过一定的过程就可以得到最后结构(图7)。

但在某些情况下往往遇到样品方面的困难,比如在地质科学中经常得到一些尺寸极小的晶粒样品,由于普通四圆衍射仪光源强度太弱对于小于 $100 \mu\text{m}$ 大小的样品已经无能为力,即使采用转靶X光源,其最小尺寸也只能达到 $30 \mu\text{m}$ 。对于大量的小晶粒样品,只有

借助于同步辐射光源来进行实验数据采集。同步辐射光源可以完成的最小样品尺寸可以小于 $10 \mu\text{m}$ 。

(二) 生物大分子晶体结构分析:

生物大分子晶体往往在晶胞内含有成千上万个原子,其复杂程度有时可以是一般小分子晶体结构的几百倍。虽然经过多年的努力目前全世界解出的这类结构也只有一个左右,它的主要困难有如下两方面:

1. 样品困难: 按照目前经常采用的同晶置换法,为了解出一个结构至少要准备一个母体、两个衍生物这样三个样品,而且必须保证它们在结构上的一致性,这在实际上是十分困难的。即使是反常散射法需要两个样品的情况也并非易事。

2. 实验困难: 随着生物大分子晶胞的变大,衍射数据量急剧地增加,往往一个样品需要采集上万个衍射点的数据,利用四圆衍射仪的数据采集一般要几个星期的时间才能完成。这不但工作量过大,而且对于有活性的晶体样品来说是不允许的。

同步辐射光源的应用为解决这些困难提供了良好的条件。由于它的输出波长连续可调,使得有可能采用多波长反常散射法来解决相位问题,从而使样品困难大大简化。前文所述的反常散射波法,只使用一种波长,这时一个晶体样品只能提供一组标准数据和一组反常散射数据,可以解出的是一组相位双解。如果能够任意改变波长,在重原子K吸收边两侧的波长处收集两套差别比较大的反常散射数据,再与标准数据结合则有可能利用一个样品解出相位的双解。这无疑已经把样品要求降低到了最少的程度。

实验上也已经有许多国家把Arndt-Wonacott相机配备到同步辐射实验室。改用这种照相方法后,一张底片可以同时记录到几百个衍射点,这不但大大缩短了工作时间,而且减少了样品生物活性的损坏。

3. 高压条件下的衍射实验:

在成千上万个大气压下考察物质的结构情况是结构研究的一个重要方面。在高压装置上一般所能留出的X射线出入口很小,只有在很小立体角范围内的衍射束可以由高压室中射出。因此常常采用另外一种叫作“能量色散谱”的方法来进行数据采集,当 λ 固定时,不同衍射的衍射角 θ 不同。若使用连续谱X射线照射样品,在某一固定的 θ 角收集数据时,则衍射将对应着不同的能量位置。如果用一个能量分辨的探测器去接收出射束(如Li-Si探测器),同样可以记录到衍射信息。但是,高压室中样品极少,再加上耐高压窗口材料对衍射束和入射束的吸收等因素,此类实验也只有在使用同步辐射光源的条件下才能得到较好的效果。

衍射方法的研究对象涉及物理、化学、生物、药物和矿物等等许多学科领域。可以相信随着同步辐射光源日益广泛的应用,将全面在这些已经开展和将要开展的领域中产生巨大的促进作用。