

晶体结构的测定

晶体的结构可利用如单晶 X-射线衍射分析和粉末 X-射线衍射分析等技术来测定。

(1) 单晶 X-射线衍射分析技术

单晶 X-射线衍射是目前最为广泛应用的分析技术之一，它利用 X-射线晶体学方法可以准确确定晶体内部原子、分子或离子的空间排布及结构对称性，并能获取结构中详细的键长、键角、构型、构象、成键电子密度以及电荷分布等信息。对未知物的鉴定来说，单晶结构分析是固态结构分析方法中提供信息最多、最直接且可靠的研究方法，它为研究晶体物质的微观结构与宏观性能的关系提供了重要的信息。单晶 X-射线衍射分析技术从早期的照相法，如回摆照相法和旋进照相法等，发展到 20 世纪 70 年代的点探测的四圆衍射仪，再发展到如今的面探测衍射仪，其测量速度有了很大的提高。利用电荷耦合器件探测器（简称 CCD 探测器）的面探技术，在短短几个小时甚至一个小时内就可以测得一个晶体的所有结构数据，为晶体结构的解析带来了很大的方便。X-射线晶体学分析系统一般包括单晶衍射仪和相关硬件与计算机软件，通过专门程序可以进行仪器控制、数据还原、结构解析以及结构精修。总的来说，分析单晶衍射数据的计算机软件都比较成熟，故利用该方法测定包括无机物、有机物、配位化合物等物质的晶体结构不是一项很困难的工作。因此，单晶 X-射线衍射分析技术已被广泛地应用于无机化学、有机化学、分子生物学、材料科学和药物学等不同领域的分析研究。然而，这种测试方法也存在一定的局限性，它只能应用在具有足够尺寸的“完美”晶体上，即单晶的质量要求很高，而对微晶和多晶则难以测定。

(2) 粉末 X-射线衍射分析技术

在实际工作中，符合单晶 X-射线衍射尺寸和稳定性要求的单晶经常难以获得，这对研究工作带来很大的困扰。粉末 X-射线衍射分析技术用于解析物质晶体结构可以突破单晶培养的制约，它已经得到了学术界的认可和重视，并逐步成为晶体结构解析的另一种重要手段，在实际中也同样得到广泛应用。

由于粉末 X-射线衍射的数据是把晶体的三维衍射花样重叠在一个一维的衍射图谱上，这必然导致大量结构信息的丢失，这也是利用粉末 X-射线衍射技术进行晶体结构分析所面临的主要难题，特别是在晶体的体积较大、对称性较低的时候，衍射峰重叠的几率就变得更为严重。但近年来随着科学仪器的改进，大功率 X-射线源，高分辨 X-射线衍射仪，同步辐射、中子衍射的应用，使得粉末衍射的图谱分辨率较以前有了明显的提高。另外，计算机技术的发展，数据处理方法的发展使得 X-射线粉末衍射对晶体结构解析的难度也降低了不少。X-射线粉末衍射数据提供的信息包括：衍射强度、衍射峰形以及衍射位置。衍射强度则是测定晶体结构中原子位置的主要依据；衍射峰形主要用于研究晶体的不完整性和对晶体结构的精修；而衍射位置用于衍射图谱的指标化和晶体点阵常数的测量，即晶胞的形状和大小。目前，利用 X-射线粉末衍射法解析晶体结构已经有了较多的研究报道，由此可见该方法已逐渐成为现代晶体结构解析的强有力手段。