

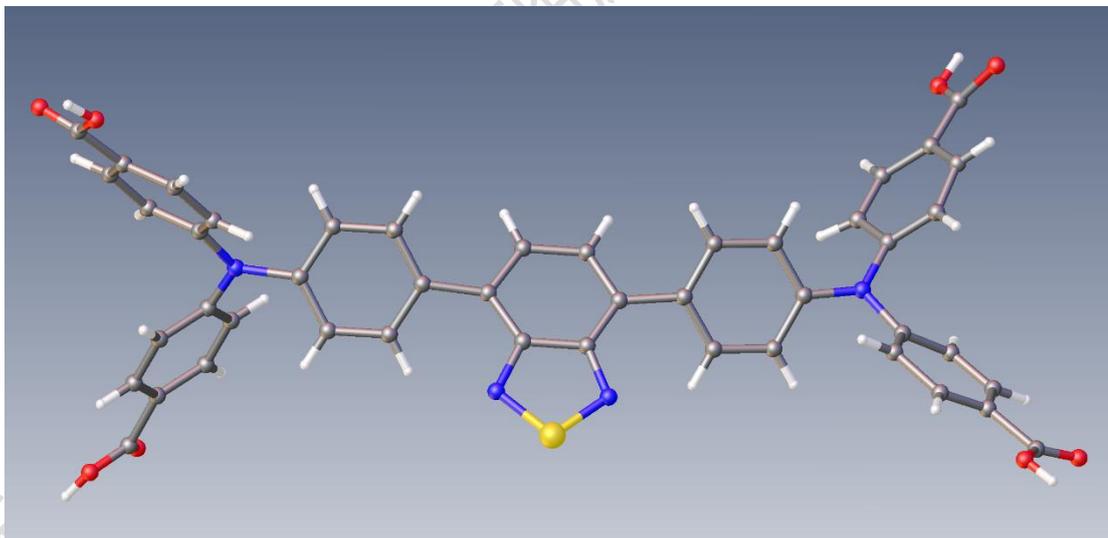
单晶结构精修中的四重孪晶案例

►郝 项 梁同玲

(分析测试中心 X-射线衍射组 Tel: 010-62658187 Email: haoxiang@iccas.ac.cn, ltl@iccas.ac.cn)

孪晶 (twinning) 在单晶衍射中比较常见，简单直观地可以理解为两个单晶颗粒以某种确定的几何关系共同生长在一起的现象。广义上，可以把“孪”从“两个”推广到“多个”，于是就有了三重孪晶、四重孪晶等衍生出来的名称。一个比较著名的反面案例是，上世纪八十年代刚刚发现“准晶”（2011年诺贝尔化学奖）时，由于其结构具有晶体学所禁止的五次旋转对称性，而曾一度被错误地认为是五重孪晶。这也说明，早在1980年前，多重孪晶的概念就已经被晶体学界广泛接受和研究了。

本案例是化学所光化学实验室赵进才院士组巩彦君的样品。单晶结构解析可以得到如下图1的分子结构，与其他表征技术的结果一致。



●图1. 单晶结构解析得到的分子结构图。元素表示方式为，C：灰色球，H：白色球，N：蓝色球，O：红色球，S：黄色球。

最初单晶结构精修是在四方晶系的空间群 $I4_1/acd$ 中进行的，分子中含S的杂环部分有强烈的无序，做了无序处理后，最终的精修一致性因子R1仍高达17%，这种精修结果预示着当前的精修模型与实验观测之间存在较大偏差。考虑到 merohedral twinning 在四方晶系中比较常见，我们更改了精修模型。所谓

merohedral twinning, 是指在三方, 四方, 六方和立方这四个晶系中, 由于每个晶系包含两种Laue群, 比如本案例中的四方晶系包括4/m和4/mmm两种Laue群, 而低对称性的Laue群(4/m)如果形成孪晶, 则很容易被误判为高对称性的Laue群(4/mmm)。基于以上的认知, 我们将模型的空间群对称性降低到 $I4_1$, 同时引入四重孪晶, 四个部分之间的空间取向关系见下表1。在这样一个模型下精修, 虽然杂环部分的无序仍然存在, 但是最终精修的一致性因子R1却下降到8%左右, 预示着 $I4_1$ 孪晶模型更加合理, 精修还可以获取四个部分的相对含量(见表1)。

表 1、孪晶 4 个部分之间的空间取向矩阵关系和相对含量。

| 孪晶序号 | 与序号 1 的矩阵关系 | 通过结构精修获取的相对含量 |
|------|--|----------------|
| 1 | $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $29\% \pm 4\%$ |
| 2 | $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $30\% \pm 4\%$ |
| 3 | $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $22\% \pm 4\%$ |
| 4 | $\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | $19\% \pm 4\%$ |

我组曾在本通讯上发表过关于二重孪晶处理的案例^[1]和样品数据采集时孪晶的识别方法^[2]。但是, 本案例这种四重孪晶相对比较少见, 且在数据采集时也无法识别这种孪晶, 因为四套衍射点会按照表1中的矩阵关系重叠到一起, 看不到通常孪晶那种衍射点裂开的情况, 因此数据采集中无法判断是否为孪晶, 只有在精修时, 通过细致的比较才可能发现。四重孪晶的衍射点重叠, 导致形式上的对称性升高, 干扰了空间群的正确判断, 导致精修困难, 通过降低对称性, 并引入四重孪晶模型, 最终获得较为合理的精修结果。

参考文件:

- 1、梁同玲, 李晶的数据处理技巧, *分析测试中心通讯*, **2012**, 1, 17.
- 2、梁同玲, 单晶样品测试常见问题及处理方法, *分析测试中心通讯*, **2020**, 10, 58.

版权为中国科学院化学研究所分析测试中心所有