

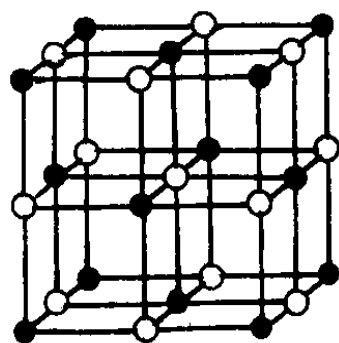
晶体衍射与结构分析

Lec-07

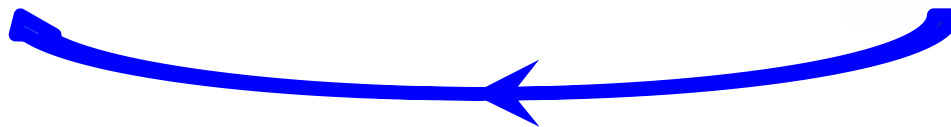
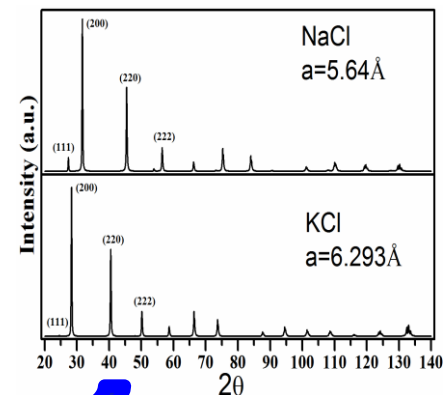
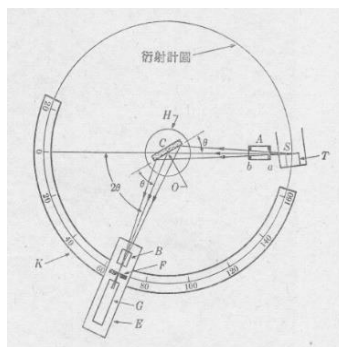
Crystal Diffraction and Structure Analysis

刘 泉 林

北京科技大学材料科学与工程学院



NaCl



Crystal Diffraction and Structure Analysis

Course Outline

1. 几何晶体学基础
2. X射线晶体衍射理论及实验技术和方法
- 3. 晶体结构分析方法及应用举例**

Course Outline

一、几何晶体学基础

1.1 晶体及晶体基本特征

1.2 晶体的宏观对称

1.3 空间点阵和晶胞，布拉维点阵

1.4 点群国际符号和晶体定向

1.5 空间群：微观空间对称元素及组合，

1.6 晶体学国际表，等效点系

1.7 晶体学国际表应用举例

Course Outline

二、X射线晶体衍射理论及实验技术和方法

2.1 X射线物理学：X射线本质， X射线与物质的相互作用， X射线的探测与防护， X射线散射。

独立电子散射， 原子散射

2.2 X射线衍射的运动学：

结构因数：一个晶体内所有晶胞对X射线的散射，

干涉函数， 劳厄方程式与布拉格方程式及应用举例

2.3 倒易点阵， 衍射实验技术和方法

倒易点阵和衍射方向

衍射数据的实验收集方法和数据处理

Course Outline

三、晶体结构分析方法及应用举例

3.1 基于单晶衍射数据的晶体结构测定

晶体结构分析的回顾与发展，晶体结构测定的一般方法

3.2 粉末衍射法峰位分析：指标化，空间群确认， 点阵常数的精确测定及应用

3.3 粉末衍射法强度分析：粉末衍射法测定晶体结构

3.4 粉末衍射法峰形分析： Rietveld 全谱拟合法及应用

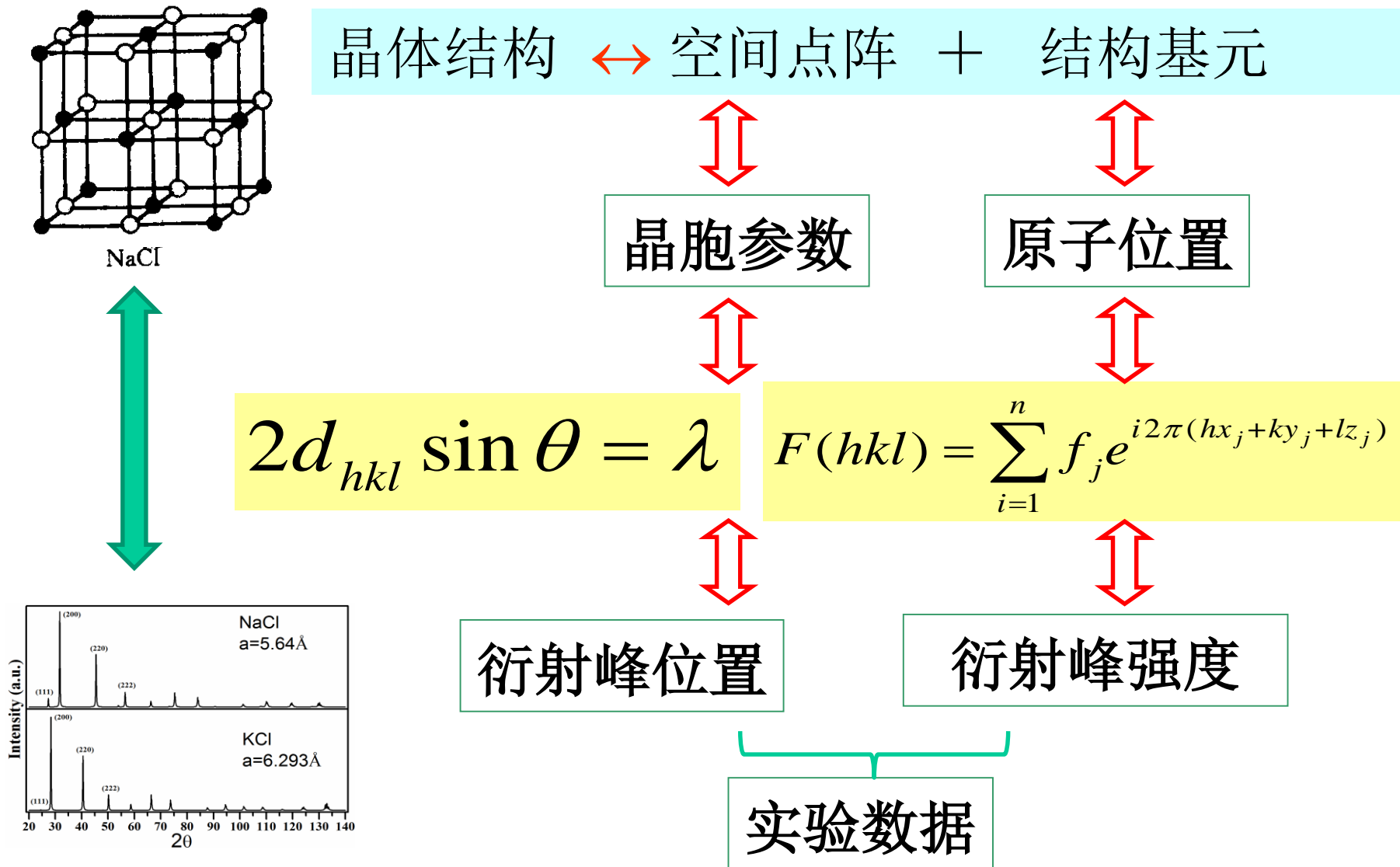
3.5 电子衍射和中子衍射

Crystal Diffraction and Structure Analysis



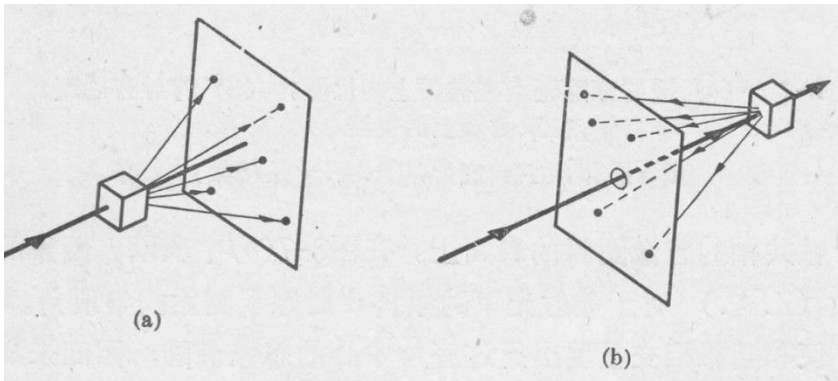
3.1 基于单晶衍射数据的晶体结构测定

X射线晶体衍射结构分析基本原理



X射线晶体衍射的发现

1912年Laue 等人实验



劳厄 (M. v. Laue)

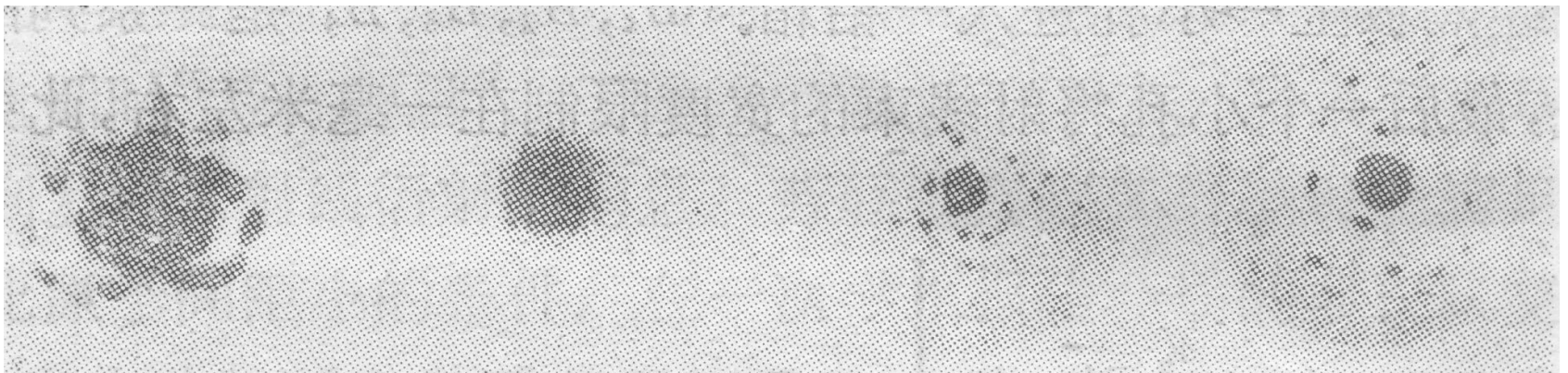
索末菲 (A. Sommerfeld) 慕尼黑

厄瓦尔 (P. P. Ewald)

弗里德里希 (W. Friedrich)

克尼平先生 (Knipping)

1912年6月的《皇家巴伐利亚 (Bavarian) 科学院会议录》



硫酸铜

$$\mathbf{s} \cdot \mathbf{a} = 2h\pi, \quad \mathbf{s} \cdot \mathbf{b} = 2k\pi, \quad \mathbf{s} \cdot \mathbf{c} = 2l\pi$$

$$a(\cos \varepsilon_1 - \cos \alpha_1) = h\lambda$$

$$b(\cos \varepsilon_2 - \cos \alpha_2) = k\lambda$$

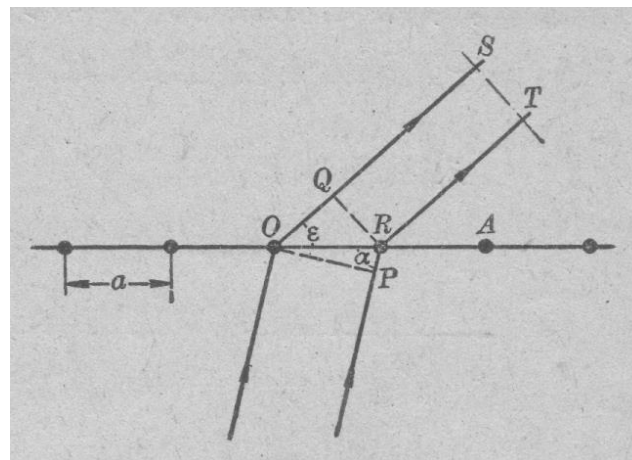
$$c(\cos \varepsilon_3 - \cos \alpha_3) = l\lambda$$

平行c轴入射

$$a \cos \varepsilon_1 = h\lambda$$

$$b \cos \varepsilon_2 = k\lambda$$

$$c(1 - \cos \varepsilon_3) = l\lambda$$



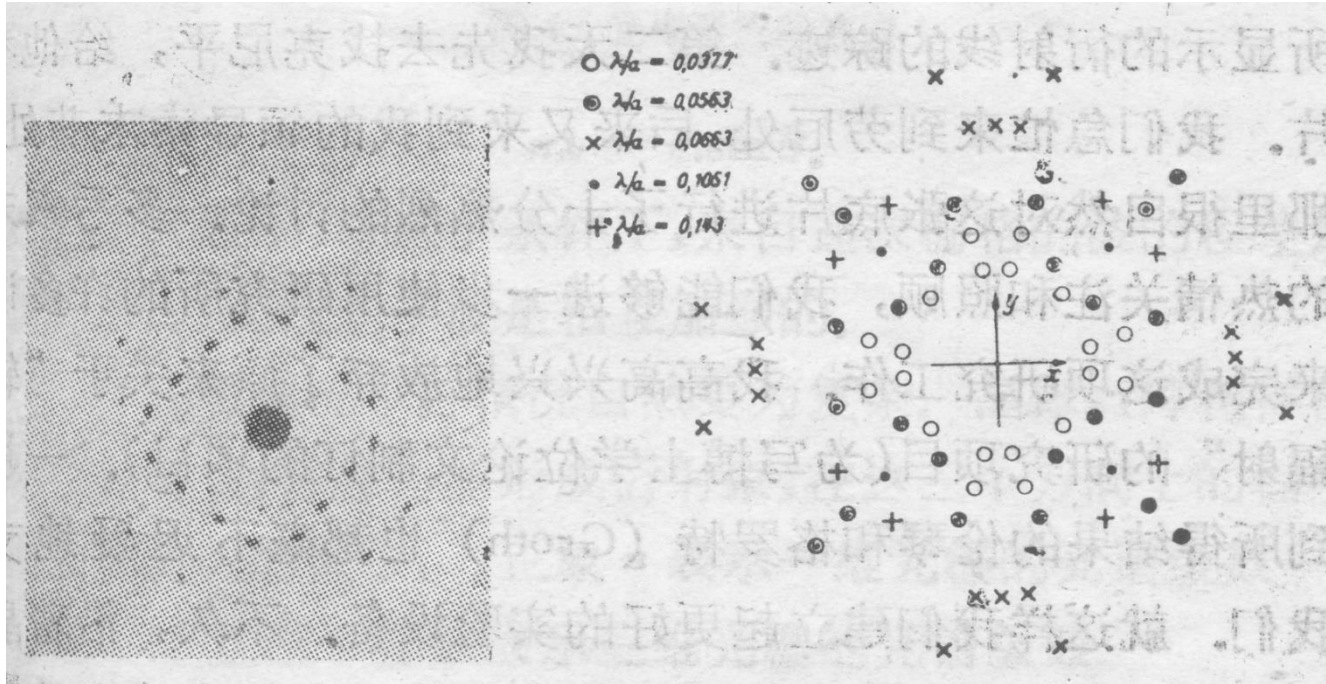
$$a = b = c$$

$$\cos \varepsilon_1 = h\lambda / a$$

$$\cos \varepsilon_2 = k\lambda / a$$

$$1 - \cos \varepsilon_3 = l\lambda / a$$

Laue对衍射图的分析



闪锌矿

1. 对于每一个斑点, $\cos\theta_1$, $\cos\theta_2$, $1-\cos\theta_3$ 诸量的比应为整数;
2. λ/a 值为多少? 假定X射线中有5种波长, 得到合理解释。

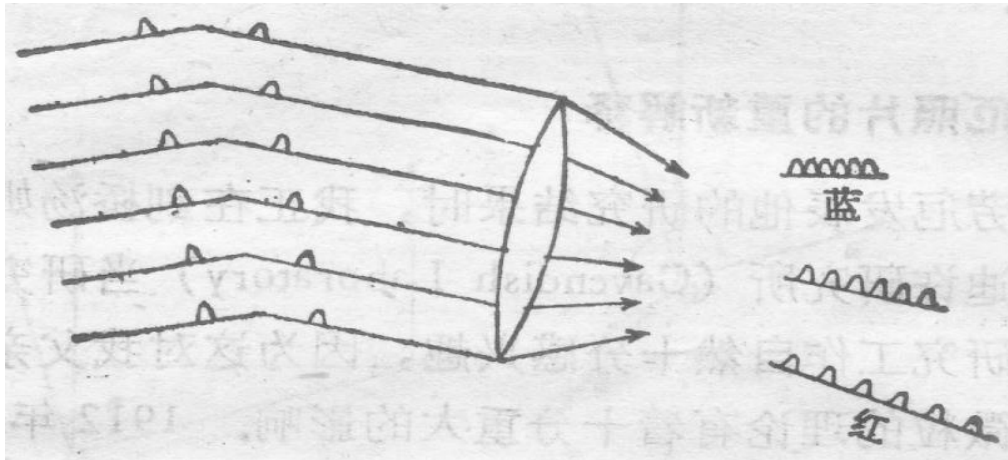
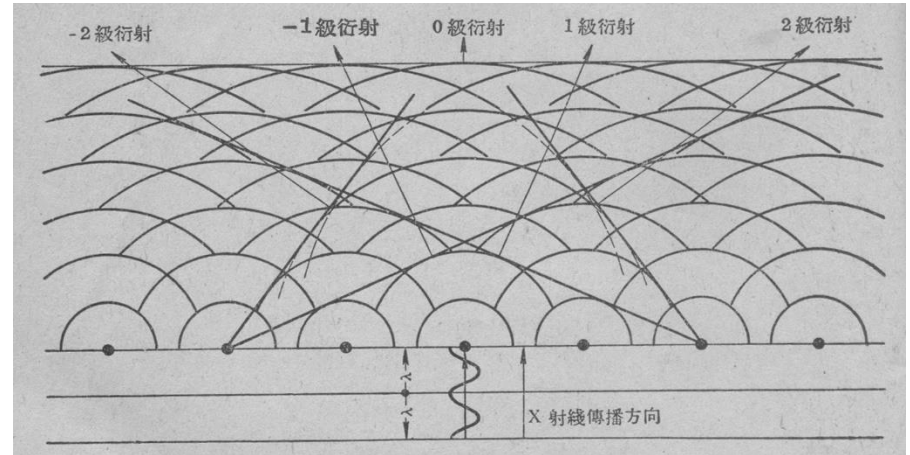
(1914年诺贝尔物理学奖)

W.L. Bragg 对Laue照片的重新解释

W.L. Bragg 剑桥卡文迪许研究所 (Cawendish Laboratory)
汤姆逊

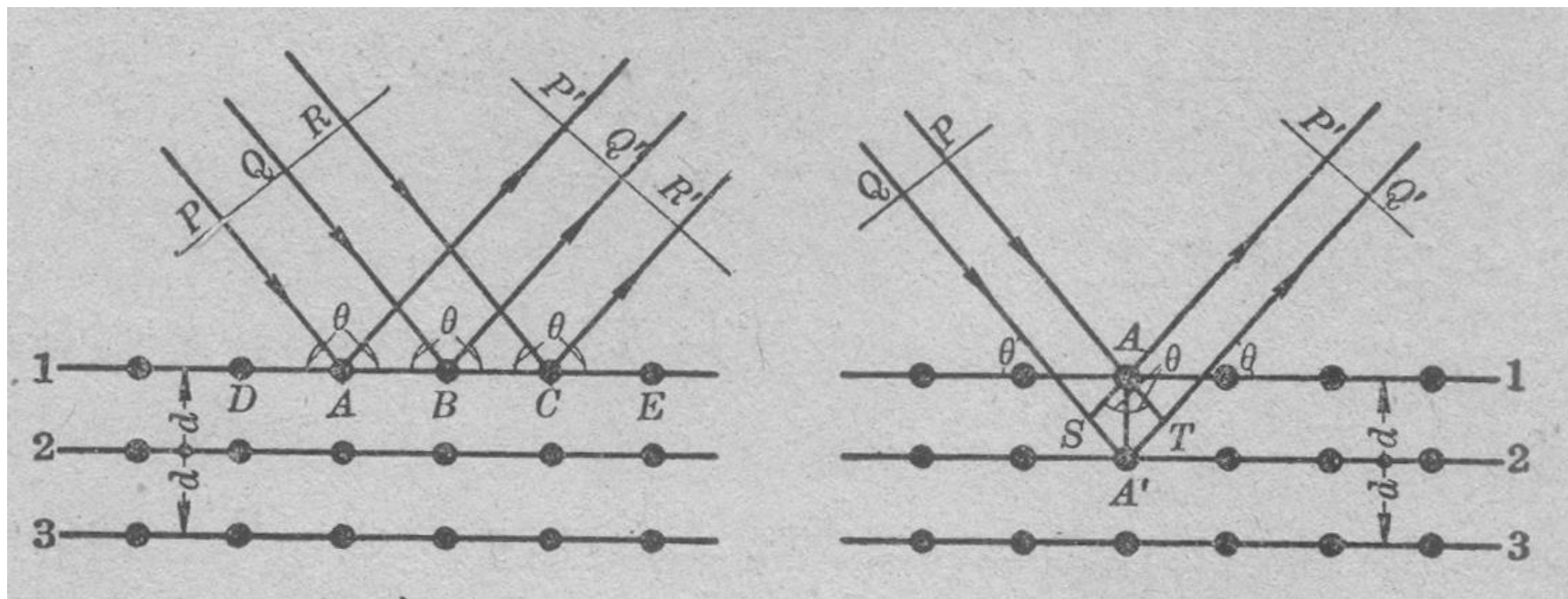
W.H. Bragg 微粒

$$\lambda = a \sin \theta$$



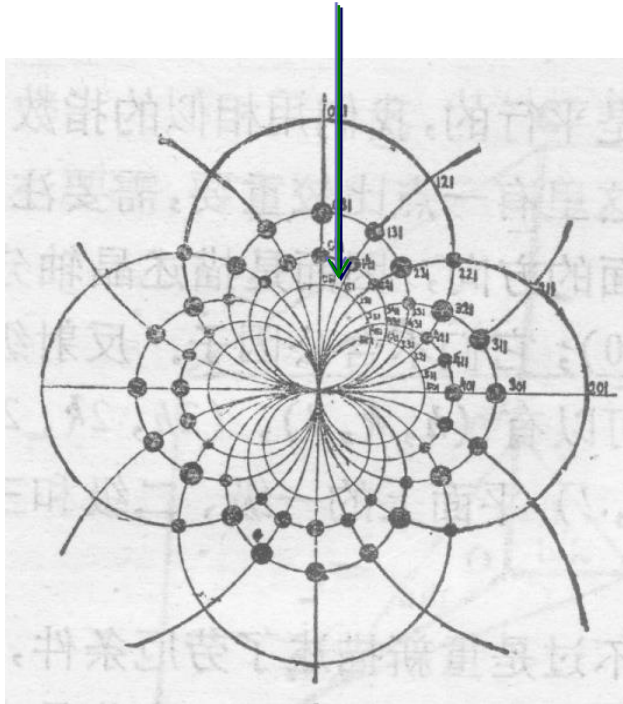
威尔逊

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

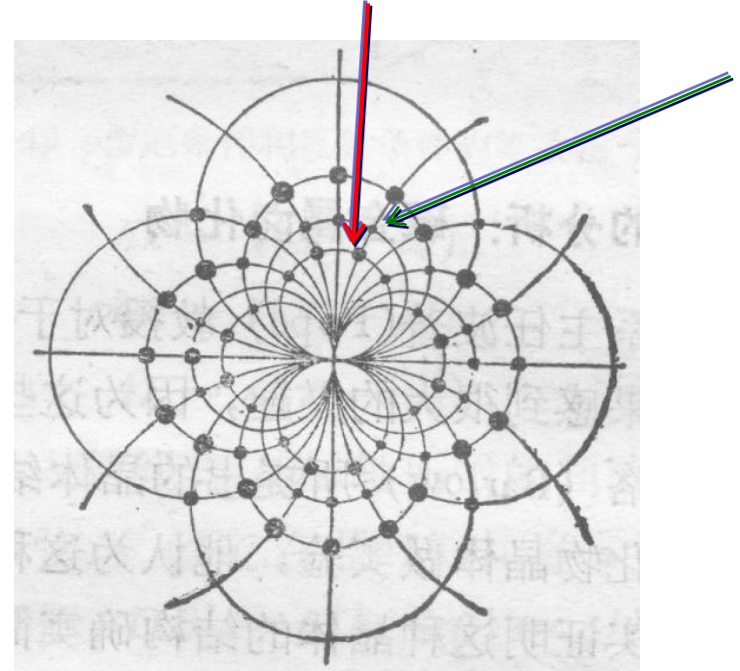


云母

1913年6月 W.L. Bragg, 皇家学会论文



KCl



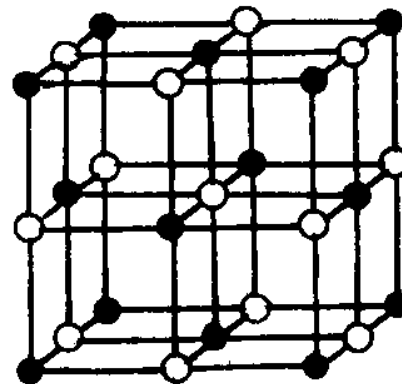
NaCl (KBr)

(1915年诺贝尔物理学奖)

简单立方点阵 (100) , (110) , (111)

面心立方点阵 (111) , (200) , (220)

体心立方点阵 (110) , (200) , (222)



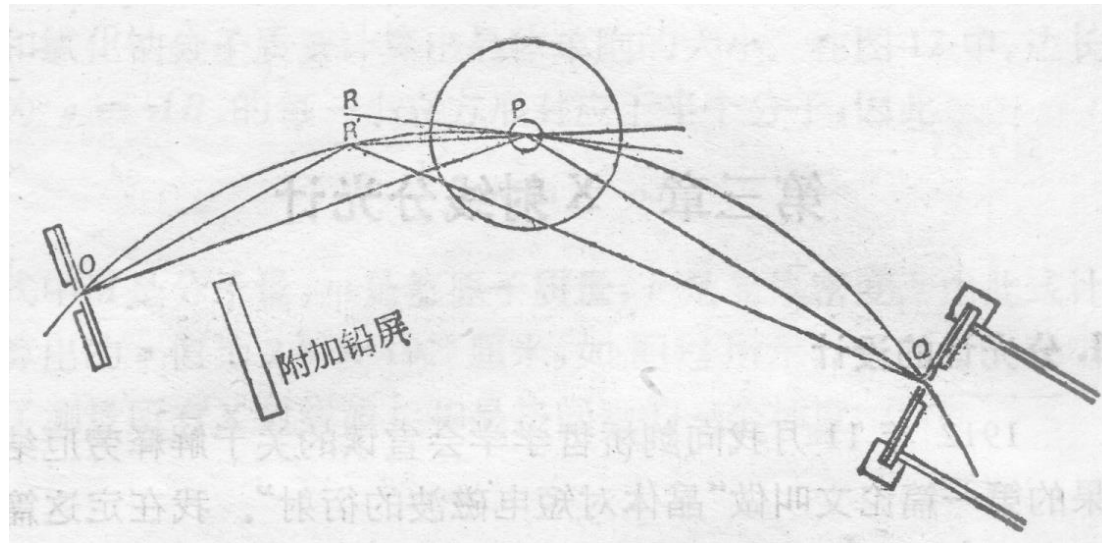
NaCl

NaCl和KCl的衍射强度

(hkl)	NaCl Fm3m a=5.64	KCl Fm3m a=6.293
111	13	1
200	100	100
220	55	37
311	2	<1
222	15	10

分光计

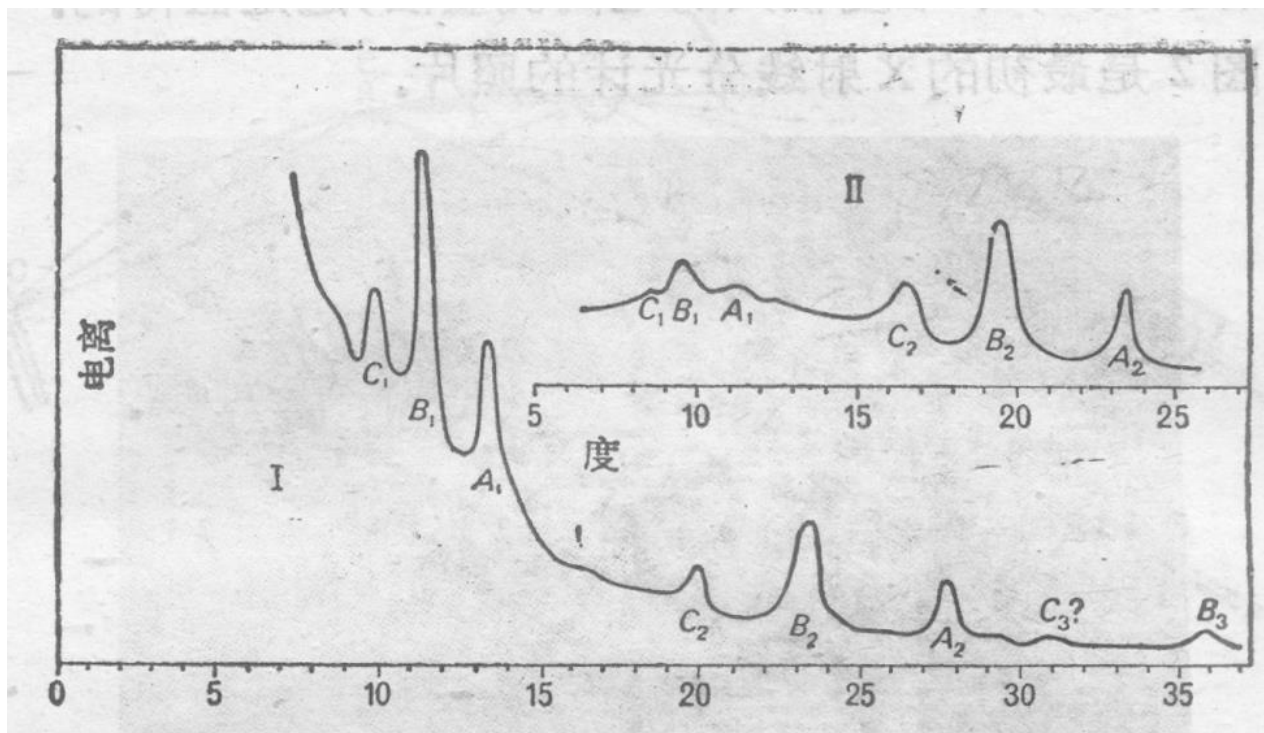
W.H. Bragg 设计



利兹工厂主任机械师 詹金森 制造

W.H. Bragg 精确的电离测量，有助于取得定量的信息

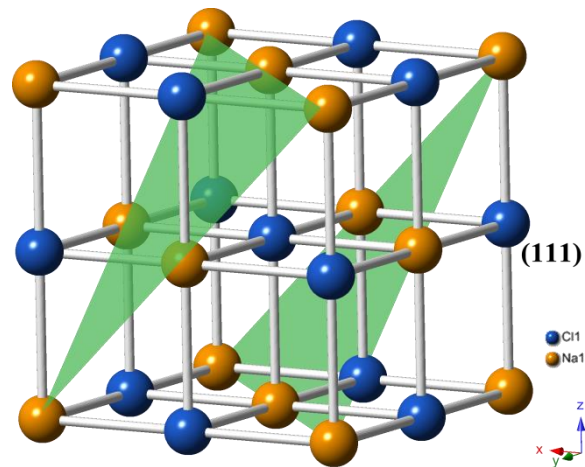
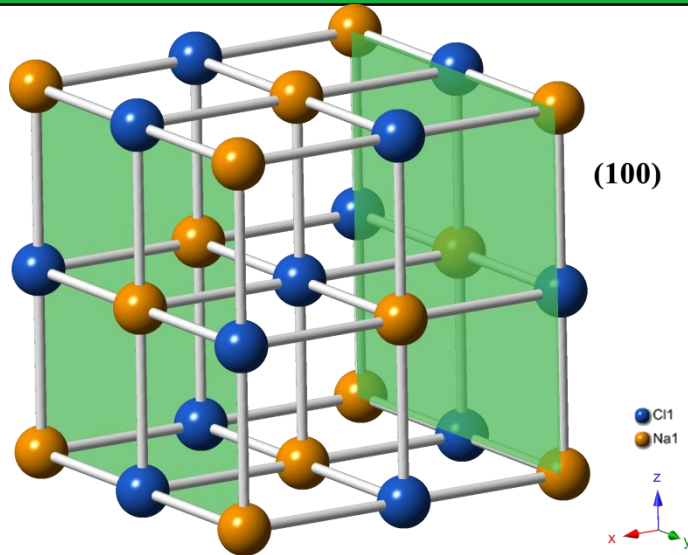
用X射线分光计测量NaCl晶体反射的X射线



I NaCl (100)面: (200) (400) (600);

II NaCl (111) 面: (111) (222)

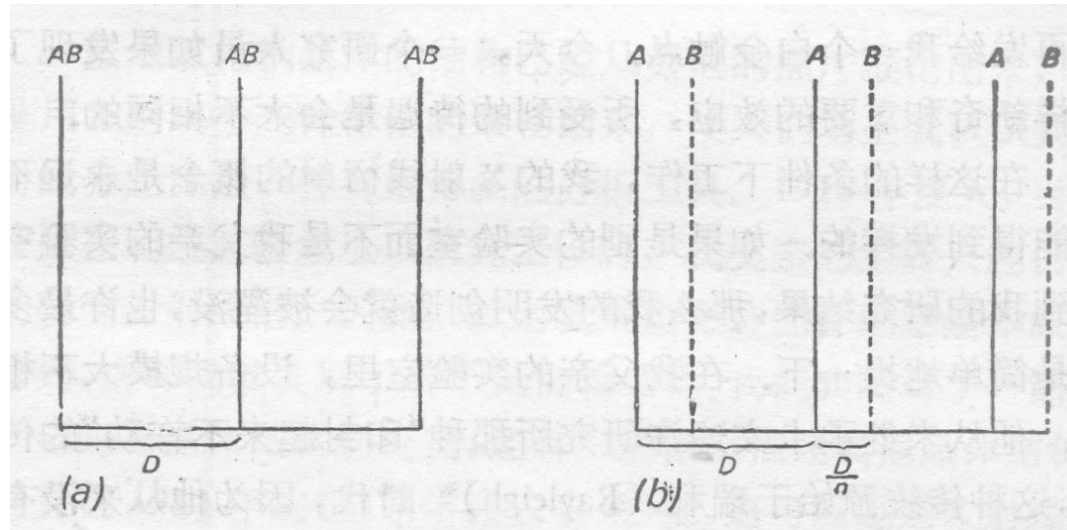
晶体结构的首次分析



问题？

1. (100) 衍射峰消失
2. 全奇指标衍射峰弱于全偶
3. KCl (111) 弱于 NaCl (111)

晶体结构的首次分析

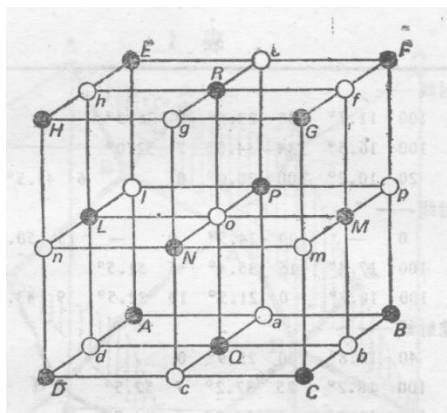


分析方法

$$(m_A + m_B)^2$$

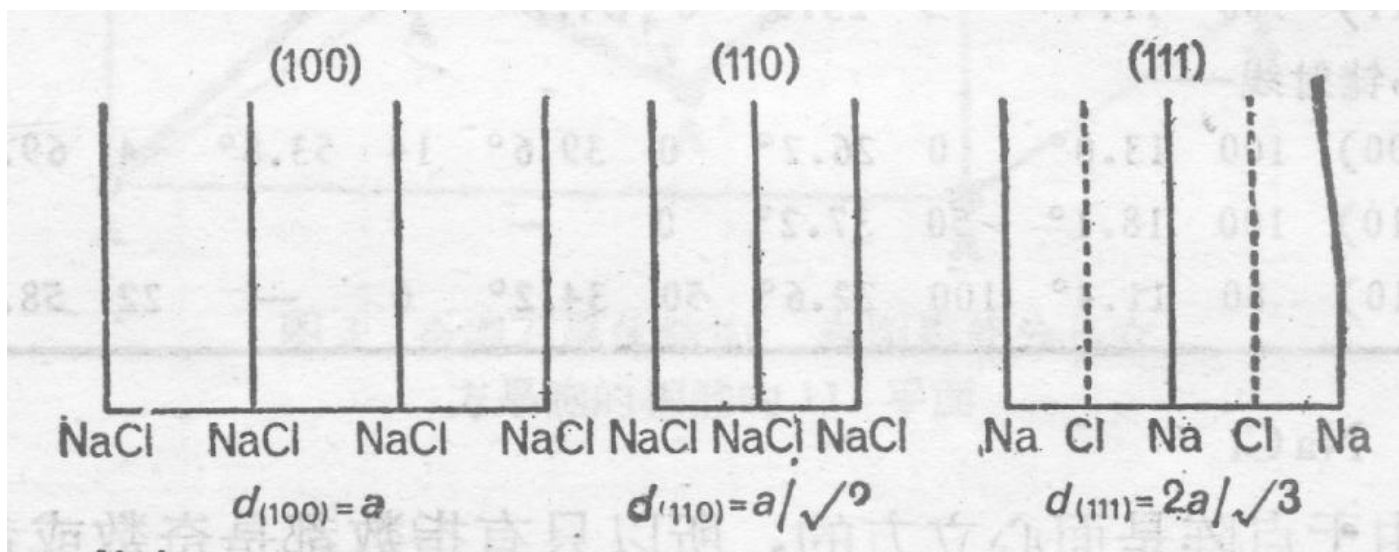
$$m_A^2 + m_B^2 + 2m_A m_B \cos(2\pi h / n)$$

Bragg晶面反射



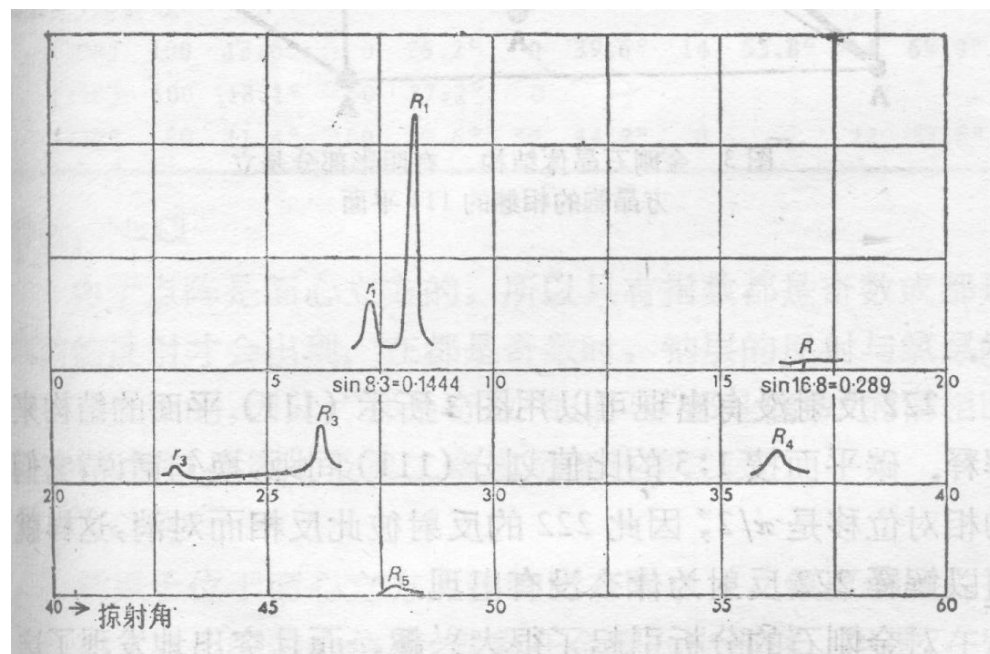
$$(m_A + m_B)^2$$

$$m_A^2 + m_B^2 + 2m_A m_B \cos(2\pi h / n)$$



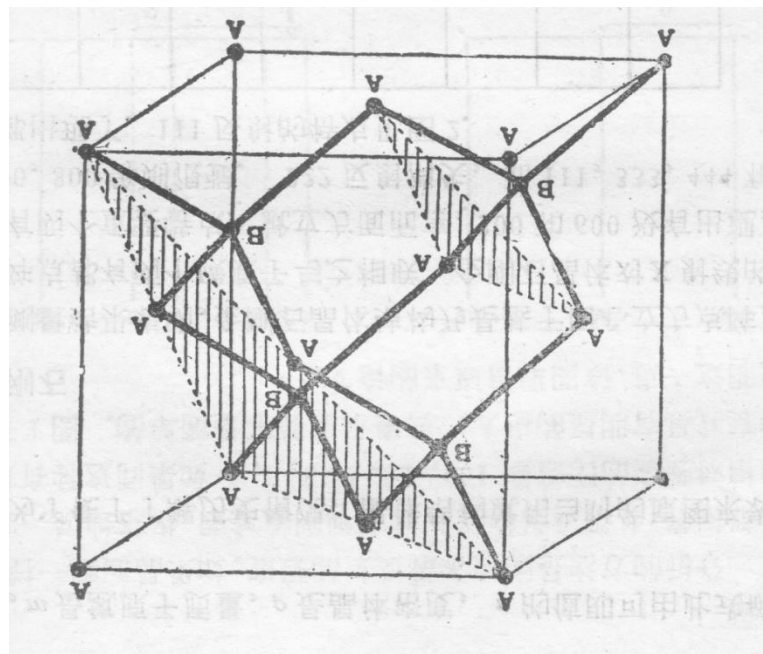
金 刚 石

W.L. Bragg 1913年 《皇家学会议事录》



111 333 444 555 出现

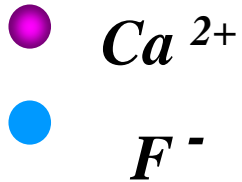
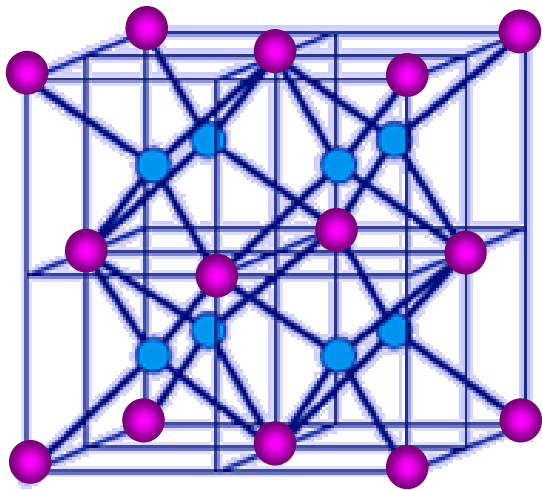
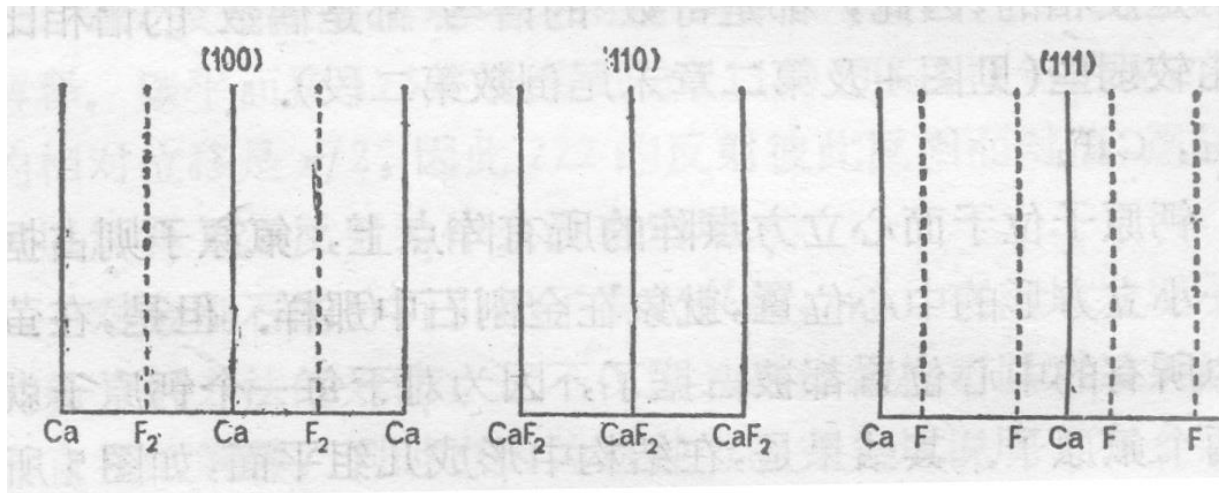
222消失



400 800 强

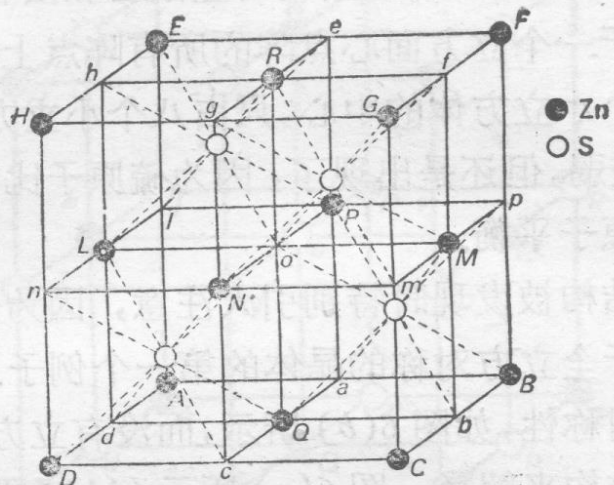
200 600 消失

CaF₂的晶体结构测定

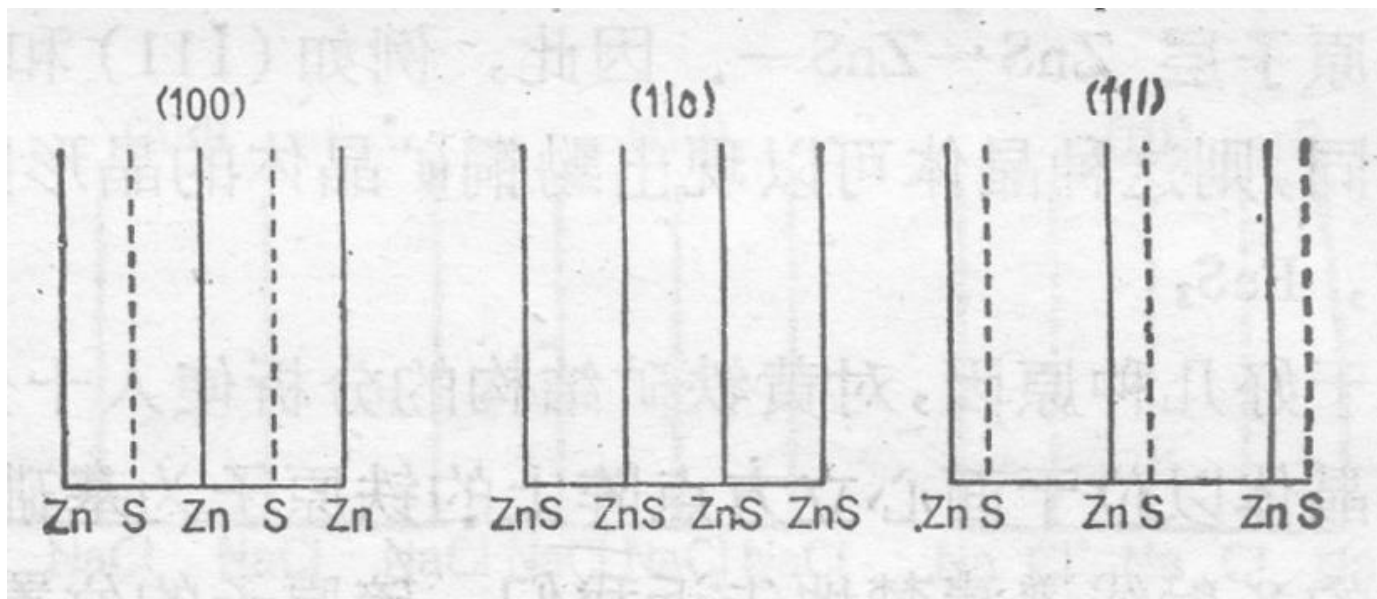


200 600 222 消失

ZnS



222 出现 弱

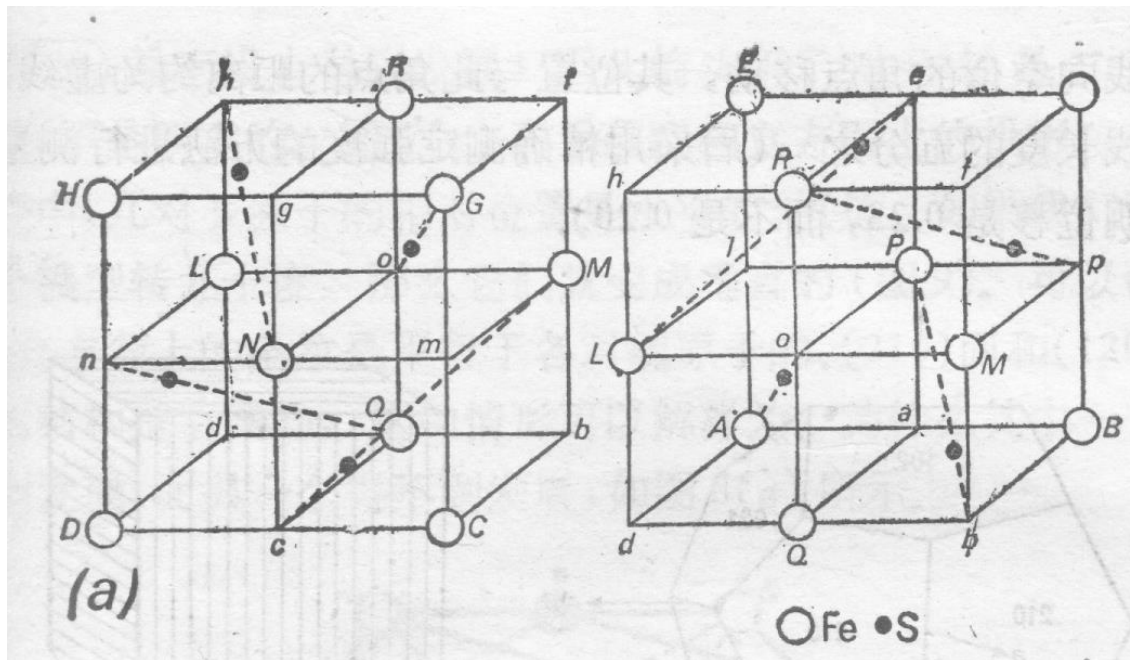


黄铁矿 FeS_2

Pa3

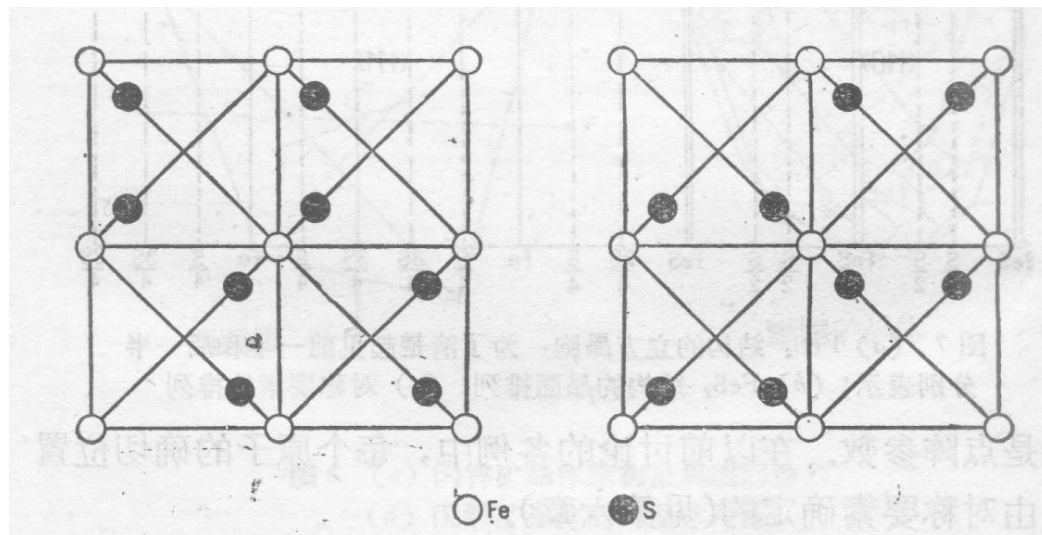
CaF_2 : 400 800 强 200 600 弱

FeS_2 : 200 800 强 400 600 弱



黄铁矿 FeS_2

$Pa3$



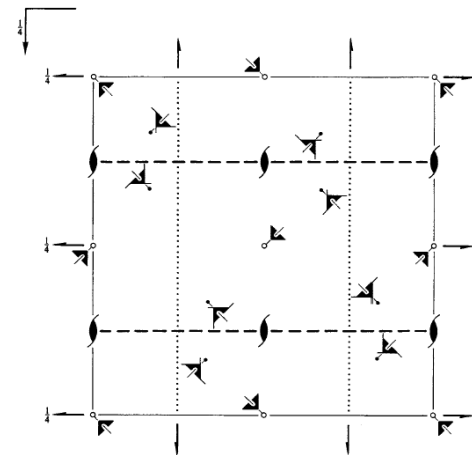
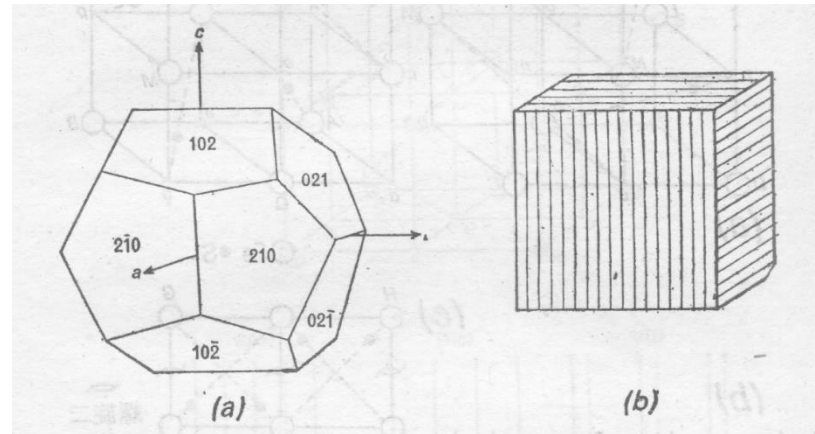
10 0 0 强

$x=0.2$

$x=0.23$

8	c	$.3.$	x, x, x $\bar{x}, \bar{x}, \bar{x}$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x}, x + \frac{1}{2}$ $x + \frac{1}{2}, x, \bar{x} + \frac{1}{2}$	$\bar{x}, x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}$ $x, \bar{x} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}$	$x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x}$ $\bar{x} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, x$
4	b	$.\bar{3}.$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, 0, \frac{1}{2}$
4	a	$.\bar{3}.$	$0, 0, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

黄铁矿 FeS_2



金属钼（Mo）

粉末衍射花样得出钼属于立方晶系，其点阵常数 $a=3.1466 \text{ \AA}$

钼的密度为 10.2 克/厘米^3 ，原子量为 95.95 ，根据

$$Z = \frac{\rho V N_A}{A} = \frac{\rho V}{1.66 \times 10^{-24} A} \quad Z = 1.995 \approx 2$$

其次将其衍射花样线条进行指数化，发现所有出现的线条指数（ $h+k+l$ ）全为偶数，因此其点阵型式属于体心的。

氧化镁 (MgO)

氧化镁的分子量为40.62, 其密度为3.65克/厘米³

立方晶系 $a=4.203 \text{ \AA}$ $Z=4$

线条	d	hkl	强度 (观测)
1	2.42	111	弱
2	2.10	200	很强
3	1.49	220	强
4	1.27	311	很弱
5	1.22	222	中
6	1.05	400	很弱
7	0.965	331	极弱
8	0.94	420	中

金红石（二氧化钛，TiO₂）

四方晶系 $a=4.58 \text{ \AA}$, $c=2.98 \text{ \AA}$ TiO₂ **Z=2** P4₂/mnm

d	I _{相对}	hkl	d	I _{相对}	hkl	d	I _{相对}	hkl
3.24	80	110	1.69	100	211	1.245	4	202
2.49	60	101	1.62	30	220	1.170	8	321
2.29	4	200	1.485	20	002	1.147	4	400
2.19	30	111	1.449	20	310	1.091	8	222
2.05	12	210	1.355	30	301	1.040	8	312

金红石（二氧化钛，TiO₂）

如果使一个在原点（角顶，000）位置，则由于n滑动面的要求，另一个钛原子必定是在晶胞体积中心位置

4	<i>g</i>	<i>m . 2m</i>	$x, \bar{x}, 0$	$\bar{x}, x, 0$	$x + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
4	<i>f</i>	<i>m . 2m</i>	$x, x, 0$	$\bar{x}, \bar{x}, 0$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
4	<i>e</i>	<i>2 . mm</i>	$0, 0, z$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$0, 0, \bar{z}$
4	<i>d</i>	$\bar{4} . .$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$
4	<i>c</i>	<i>2/m . .</i>	$0, \frac{1}{2}, 0$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$

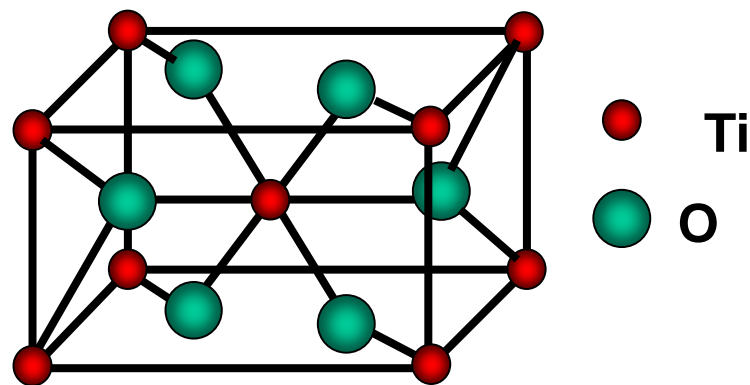
金红石（二氧化钛， TiO_2 ）

如果四个氧原子在c或d位置，则在衍射线条中属于（hkl）类型的反射必须符合 $h+k=\text{偶数}$ 以及 $l=\text{偶数}$ 的条件；如果它们在e位置则要求 $h+k+l=\text{偶数}$ ，否则这些线条都将不出现；只有在f及g位置不要求任何其他条件。但是事实上这些线条都出现在衍射花样上，因此只有在f或g位置是可能的。同时f及g位置是相当的，因此只要考虑一种情况就可以了。

$P4_2/mnm$ $Z=2$ 氧O位置

再下一步的工作是要决定参数 x 的值。由表12-5看出
(200) 的反射强度极低, 说明 x 的数值离开 $\frac{1}{4}$ 不远, 因此
可以将 $x=0.25$ 附近的若干数值代入结构因数式中, 然后再计
算各个反射线条的相对强度, 与观测的强度相对比, 结果发
现以 $x=0.31$ 时最为符合。

Ti	2a	0.0	0.0	0.0
O	4f	0.302	0.302	0.0000



基于单晶衍射数据结构分析

尝试法 （模型法）

帕特逊函数 （向量空间法）

电子密度函数法

直接法

同晶置换

重原子

反常散射

参考书

周公度 著

晶体结构测定

科学出版社

张绍辉 傅亨 著

X射线晶体结构分析导论

武汉大学出版社

程序： SHELX97

晶体结构测定的一般方法

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

$$F(hkl) = v_c \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dx dy dz$$

$$\rho(xyz) = \frac{1}{v_c} \sum_{h,k,l=-\infty}^{+\infty} F(hkl) e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}$$

相角问题

衍射强度的收集、修正、统一与还原

实验强度 \leftrightarrow 结构因子

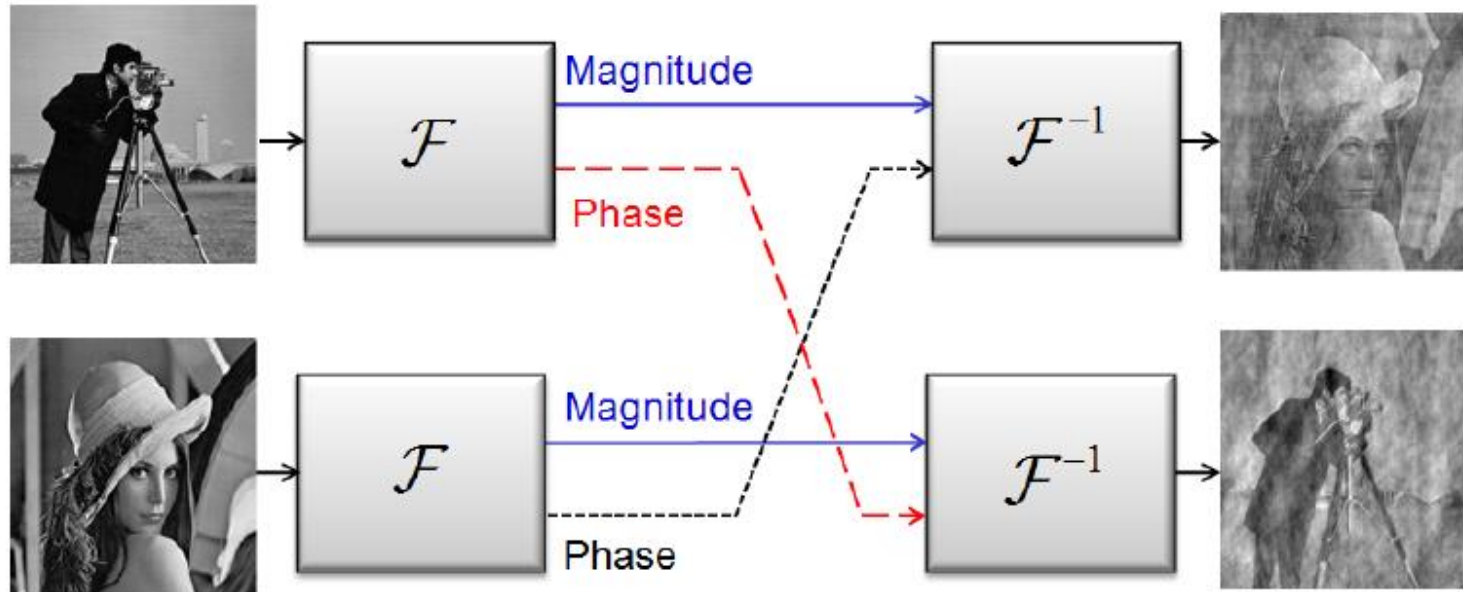
$$|F(hkl)|$$

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

$$F(hkl) = |F_{hkl}| \exp\{i\alpha_{hkl}\}$$

$$\rho(xyz) = \frac{1}{v_c} \sum_{h,k,l=-\infty}^{+\infty} F(hkl) e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}$$

相角问题



Steve Jobs: “Think Different !”

引自 [arxiv:1402.7350](https://arxiv.org/abs/1402.7350)

影响图像清晰度的因素



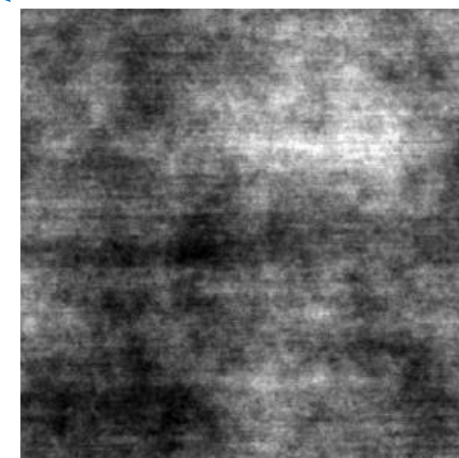
原始图像



分辨率低



振幅错误



相位错误

右侧三幅图像与右侧原始图像比较，清晰度明显下降！

- (1) 相位错误
- (2) 振幅错误（衍射点缺失、误差）
- (3) 分辨率下降

相角问题

相角 α_{hkl} 的物理意义是指某一晶体在X射线照射下,晶胞中全部原子产生衍射 hkl 的光束的周相,与处在晶胞原点的电子在该方向上散射光的周相,两者之间的差值.

选择晶胞原点的位置不同,相角的数值也不同.

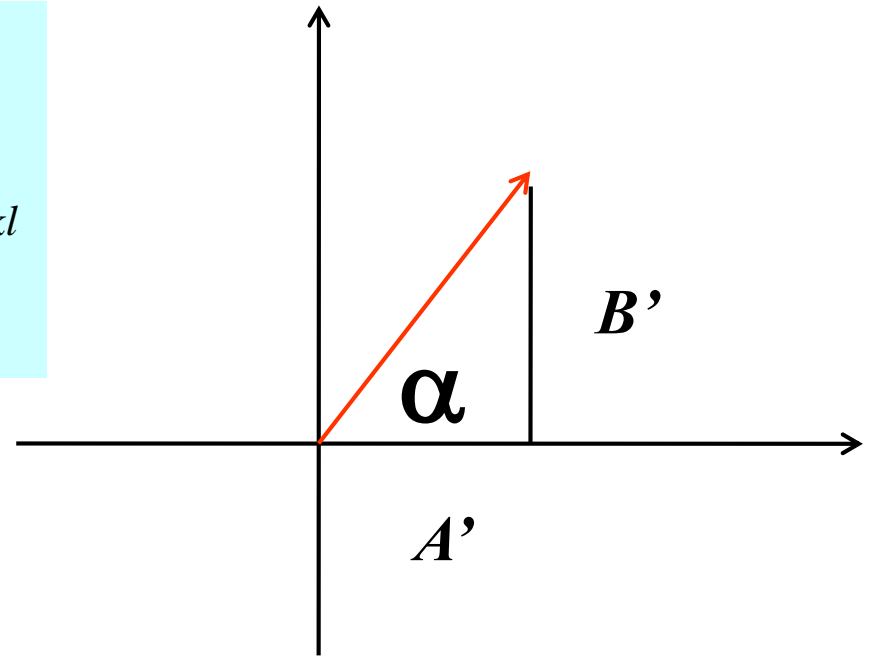
相角问题

$$\begin{aligned} F(hkl) &= |F_{hkl}| \exp\{i\alpha_{hkl}\} \\ &= |F_{hkl}| \cos \alpha_{hkl} + i |F_{hkl}| \sin \alpha_{hkl} \\ &= A'_{hkl} + iB'_{hkl} \end{aligned}$$

$$\alpha_{hkl} = \tan^{-1} \frac{B'_{hkl}}{A'_{hkl}}$$

$$A'_{hkl} = \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$

$$B'_{hkl} = \sum_j f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$$



对称中心的影响

有无对称中心的确定

压电效应

热电效应

旋光性

倍频效应

晶体光学

强度统计规律： $N(Z)$ 函数法

基于单晶衍射数据结构分析

尝试法 （模型法）

帕特逊函数 （向量空间法）

电子密度函数法

直接法

同晶置换

重原子

反常散射

程序：SHELX97

晶体结构分析原理

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

$$F(hkl) = V_c \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) \cdot e^{i2\pi(hx + ky + lz)} dydz$$

$$\rho(xyz) = V_c^{-1} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} \cdot e^{-i2\pi(hx + ky + lz)}$$

$$= V_c^{-1} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| e^{i\alpha_{hkl}} \cdot e^{-i2\pi(hx + ky + lz)}$$

晶体结构测定方法

2. Patterson法（重原子法）：

适用于含少量重原子的结构。Patterson函数：（1934年提出）

$$P(UVW) = V^{-1} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}|^2 \cdot \exp[-i2\pi(hU + kV + lW)]$$

它的意义是指晶胞中 x,y,z 处的电子密度 $\rho(x,y,z)$ 和 $x+U,y+V,z+W$ 处的电子密度 $\rho(x+U,y+V,z+W)$ 的乘积的加和值，即

$$P(UVW) = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(x, y, z) \cdot \rho(x+U, y+V, z+W) \cdot V dx dy dz$$

后式经傅里叶变换即可得前式。函数中所含的峰的位置（相对于原点）代表了晶体中所有可能的原子彼此间的向量，它不仅表示了原子间的距离，而且仍然保留其方向关系

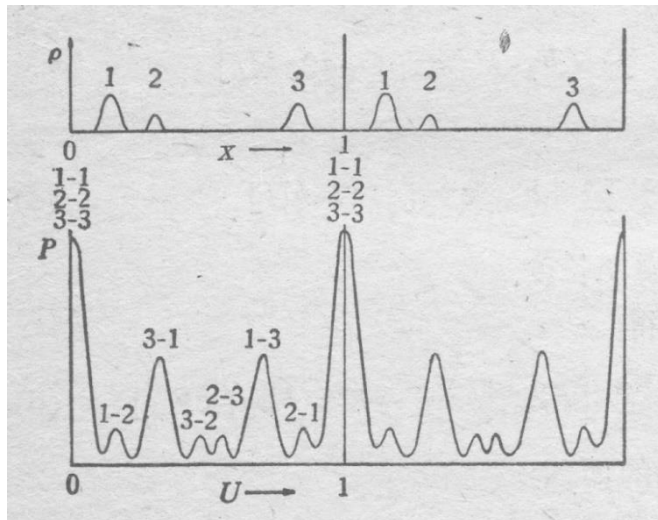
Patterson函数法

Patterson函数的性质:

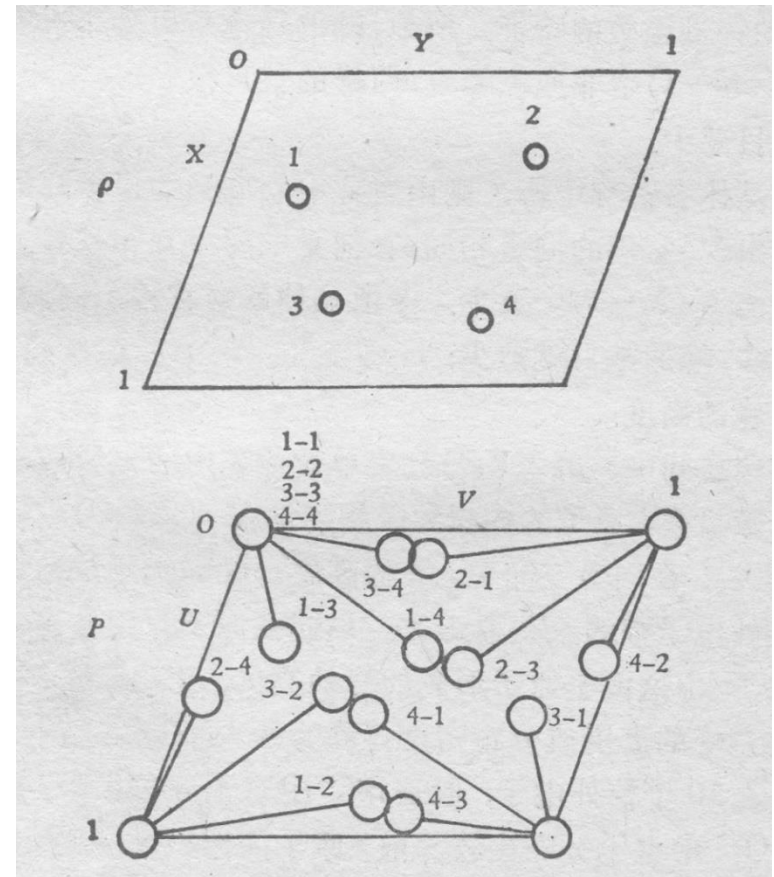
1. 给出两原子间向量峰的位置,峰的坐标由两原子坐标相减而得。峰的个数是 $n(n-1)$ 。
2. 峰的高度与两原子序数的乘积成正比。

Patterson函数和电子密度函数间的关系

最大困难在于向量空间中峰的数目较多，重叠严重，不易辨认。实际应用，常用重原子法。如晶胞中40个原子，重原子4个：重原子形成12个非原点向量峰，帕特逊函数具有中心对称，独立的峰最多6个；易测定重原子的坐标。



$\rho(x)$ 和 $P(U)$ 的关系



$\rho(xy)$ 和 $P(UV)$ 的关系

Patterson函数法

例1：晶胞内含两个Cu，坐标是 $(x,y,z), (-x,-y,-z)$ ；其它是C, H, N, O

Cu---Cu峰高 $29 \times 29 = 841$ 位置 $2x, 2y, 2z$

Cu---O峰高 $29 \times 8 = 232$

O----O峰高 $8 \times 8 = 64$

计算Patterson函数得到两原子向量的坐标为 $(u,v,w) = (2x, 2y, 2z)$ ，可解得Cu的坐标

$$x = u/2, y = v/2, z = w/2$$

电子密度函数法

用电子密度函数法最简单的一种办法是根据已知它在晶胞中位置的那部分原子（比如重原子位置），计算各衍射的相角，将此相角数值加上由实验推出的结构振幅 $|F_0|$ 上，用此数据计算电子密度函数。所以这方法又称为 $|F_0|$ 合成法。根据电子密度图，配合模型法测定晶体结构。

$$\rho(xyz) = V_c^{-1} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| e^{i\alpha_{hkl}} \cdot e^{-i2\pi(hx+ky+lz)}$$

$$\rho(xyz) = V^{-1} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_0(hkl)| \cdot e^{i\alpha_c} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)}$$

电子密度函数法

差值电子密度函数法

$$\rho_{\Delta}(xyz) = V^{-1} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} (|F_0(hkl)| - |F_c(hkl)|) \cdot e^{i\alpha_c} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)}$$

式中 α_c 是 F_c 的相角，即由所给的结构模型计算出结构因子 F_c 的相角。若把 $|F_0| \exp[i\alpha_c]$ 作为计算电子密度函数的系数进行加和称为 F_0 合成；把 $|F_c| \exp[i\alpha_c]$ 作为系数，称为 F_c 合成；把 $(|F_0| - |F_c|) \exp[i\alpha_c]$ 作为系数，称为 ΔF 合成。差值电子密度函数相当于 F_0 合成所得的电子密度图和 F_c 合成所得的电子密度图逐点的相减所得的差值。便于测定轻原子的位置。

Patterson法和电子密度函数法

例如：结构中
含重原子Cu

$$(x, y, z)_{\text{Cu}}$$



$$F(\mathbf{H}) = \sum f_j \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j)$$



$$(|F|, \varphi)_{\text{Cu}}$$



$$|F_o|$$



$$\rho(xyz) = (1/V) \sum \sum \sum F(hkl) \exp[-2\pi i(hx+ky+lz)]$$



Cu + 其他原子

$$F(hkl) = |F_o| \exp(i\varphi)$$

或用差值电子密度函数法

直接法

直接法是指直接从衍射强度得到结构振幅数据,通过数学统计方法和对比方法推出结构因子的相角,计算电子密度函数,测定晶体结构.

1985年,豪普特曼与卡尔勒因发明晶体结构直接算法,为探索新的分子结构和化学反应作出开创性的贡献而分享了诺贝尔化学奖。

$$F(hkl) = |F_{hkl}| \exp\{i\alpha_{hkl}\}$$



Hauptman



Karle

直接法

如果结构不含重原子，Patterson法不好用。

3. 直接法：

相角 α 实际上并没有完全丢失，它的信息统计地包含在 $|F|$ 当中。直接法就是用概率方法直接从 $|F|$ 推引 α 。起始于1948年，50年代初发展起来，1985年获诺贝尔奖。

适用于含等重原子的结构，含重原子的结构也可用，目前70%以上的结构用直接法解出来。基本思路是从部分已知位相推引未知位相。

直接法

直接法的主要步骤:

1. 将 $|F_o|$ 转化为归一化的 $|E_o|$

2. 建立 Σ_2 关系

3. 建立起始相角:

Acta cryst, A51, (1995) 520.

Acta cryst, A55, (1999) 396.

(1)固定原点

(2) $\Sigma_1(\Sigma_3)$ 公式

(3) 随机相角。如果用 n 个相角，每个相角给 m 个随机值，
则有 nm 套可能的起始相角。

4. 利用正切公式对每一套位相角进行扩展、精修

5. 计算判断相角质量的判据，选出一套 最好的相角

6. 用最好的相角计算电子密度图

晶体结构的最小二乘法修正

结构经最小二乘法修正后 R 可达 5% 左右

极小函数 $Q = \sum w(F_o - F_c(a_k))^2$

a_k 包括：坐标 $x_j y_j z_j$ $j = 1, \dots, N$

位置占有率

温度因子 B_j 或 U_{ij}

....

单晶体结构测定的主要步骤

1. 挑选直径大约为0.1–1.0mm的单晶
2. 在四圆衍射仪上测定晶胞参数：
寻找若干个衍射点-----四圆角度----- (hkl) -----晶胞参数
3. 收集衍射强度数据，每个衍射点包括一组数值： $h, k, l, I, \sigma(I)$
4. 根据消光规律，确定空间群
5. 结构解析（需要提供分子式，密度等），用直接法或
Patterson 法求解初始结构模型, 这是解决位相问题的过程。
6. 结构的最小二乘修正 $R = 5\%$ 左右
7. 原子的处理：用差值Fourier确定H 或 理论加H

判断结构精度（正确与否）

1. 化学上合理（键长、键角、价态....）
2. R 因子 <0.1 ，较高精度 0.05左右。
3. $\Delta\rho_{\max} < 1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
4. 温度因子是否合理

单晶结构解析程序

程序: **SHELX97**

免费下载使用

中国测定出的第一个矿物结构

$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

$P2_1/n2_1/c2_1/m$, $a=0.464\text{nm}$, $b=0.55\text{nm}$, $c=1.84\text{nm}$. $Z=2$.

Al 0,0,0

Si,Al 0.5, 0, 0.118

Si,Al 0.192, 0.25, 0.25

Ca 0,0.5, 0.103

OH 0.118, 0.294, 0

O1 0.767, 0.134, 0.072

O2 0.384, 0.192, 0.172

O3 0, 0, 0.267

彭志忠，周公度，唐有祺
葡萄石的结构

《化学学报》25（1959）54

蛋白质大分子晶体结构测定

单晶数据

尝试法

帕特逊函数

电子密度函数法

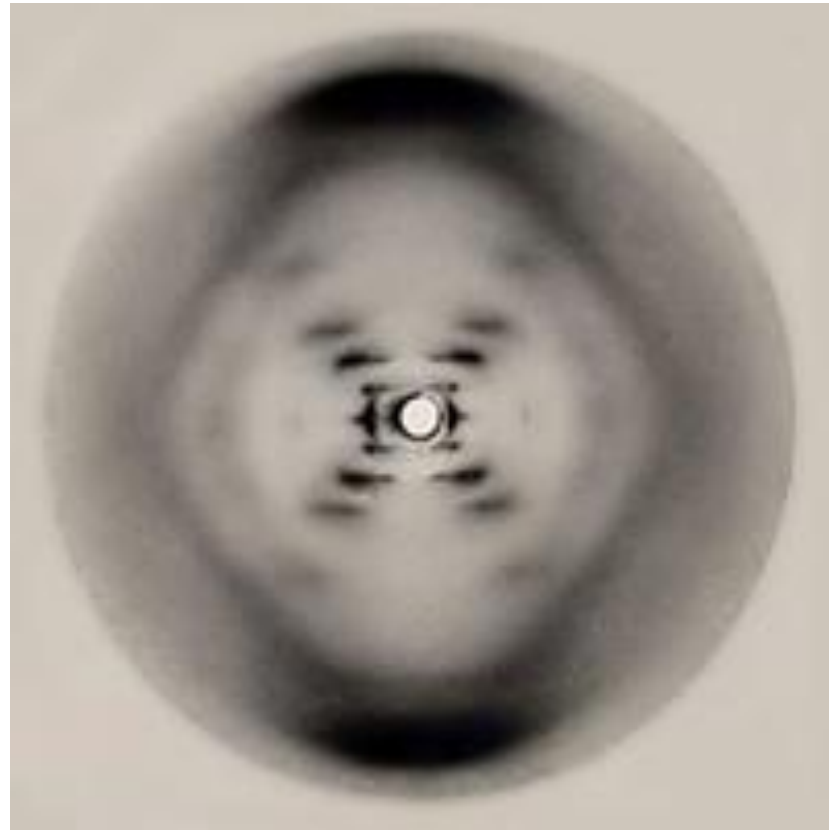
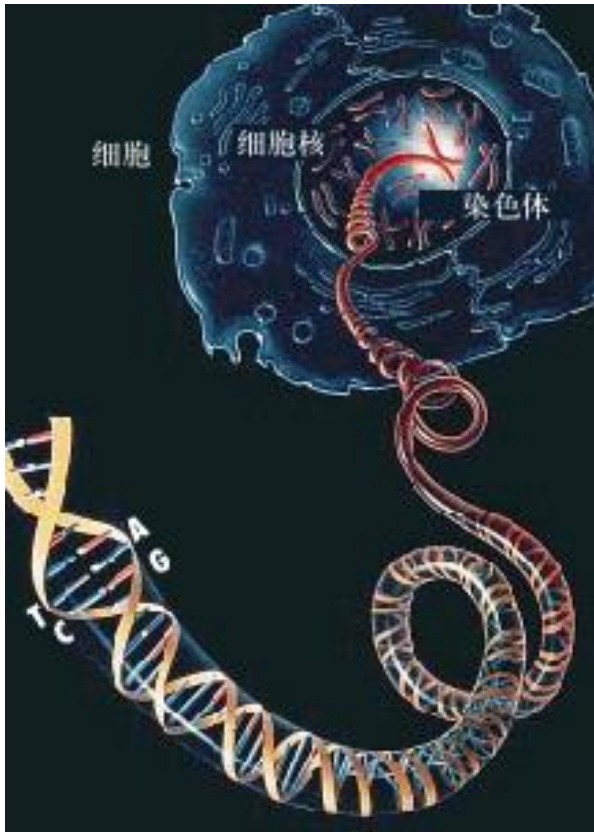
直接法

同晶置换

重原子

反常散射

DNA双螺旋结构的发现



1953 1962 诺贝尔 生理学医学奖

DNA双螺旋结构的发现



Wosen



Click



Wilkins



Franklin

