



利用电子衍射解析晶体结构的研究进展

邱忆, 周钰洋, 孙俊良*

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

*通讯作者, E-mail: junliang.sun@pku.edu.cn

收稿日期: 2020-06-30; 接受日期: 2020-08-04; 网络版发表日期: 2020-09-14

国家自然科学基金(编号: 21527803, 21871009)资助项目

摘要 电子衍射技术是解析晶体结构的基本手段之一, 随着透射电子显微镜硬件设施的不断改善以及结构解析方法的发展, 电子衍射在探究材料构效关系领域发挥着越来越重要的作用. 本文主要介绍了本课题组在利用电子衍射解析结构方面的工作, 以及国内外关于电子衍射技术发展的最新进展和展望. 本课题组利用选区电子衍射及三维电子衍射技术, 结合粉末X射线衍射、单晶X射线衍射、高分辨电子显微镜等表征手段, 解析了许多复杂的晶体结构, 包括无机功能材料、分子筛、共价有机框架材料等.

关键词 结构解析, 电子衍射, 动力学精修

1 引言

结构决定性质. 自然界中种类繁多的物质, 无论是无机物还是有机物, 都具有独特的物理和化学性质, 而这些性能都是由材料的微观结构所决定的, 只有了解材料的结构, 才能更加深入地研究材料的性质^[1]. 因此, 在材料科学的研究中, 对材料结构的解析和表征至关重要.

电子晶体学是一门利用电子与物质的相互作用来确定晶体结构的学科. 与X射线晶体学相比, 由于电子与物质的相互作用更强, 可用于研究比X射线衍射所需的尺寸小得多的纳米、亚微米级晶体; 其次, 利用电磁透镜可以使电子束聚焦成像, 衍射中丢失的结构因子相位信息可以从高分辨图像中提取出来. 这些优势使得电子晶体学与X射线晶体学相互补充, 在结构解析领域承担着越来越重要的作用.

1897年, Thompson^[2]发现了电子的存在, 并在1927年进行了电子衍射实验, 证明了电子的波粒二象性, 这一发现为利用电子衍射解析结构奠定了理论基础. 1937年起, 苏联晶体学家Pinsker^[3]和Vainshtein^[4]开始研究和设计电子衍射仪, 以探索用电子衍射的方法确定晶体结构的可能性, 并成功从氯化钡晶体的电子衍射图中获取了第一张电势分布的傅里叶图. 此后, 他们又利用电子衍射研究了一系列不同类型的晶体结构, 包括无机物、有机物和矿物, 大大拓宽了电子衍射解析晶体结构的应用范围. Vainshtein等^[5]利用电子衍射解析结构是基于衍射的运动学理论, 但电子与物质相互作用强, 运动学衍射理论并不准确. 1957年, Cowley和Moodie^[6]提出了动力学电子衍射理论, 这一理论为电子衍射的动力学精修提供了理论基础. 与X射线衍射一样, 结构因子的相位信息在电子衍射中也会丢失. 1976年, Dorset和Hauptmann^[7~10]将X射线晶体学中

引用格式: Qiu Y, Zhou Z, Sun J. Research progress on the crystal structure determination using electron diffraction. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1384–1397, doi: 10.1360/SSC-2020-0111

用于提取相位信息的直接法运用到电子衍射中, 证明电子衍射与X射线衍射一样可用来解析未知晶体的结构. 为了尽可能减小动力学效应, 1994年, Vincent和Midgley^[11]发明了旋进电子衍射(precession electron diffraction, PED)技术, 从而得到更加接近运动学的电子衍射数据. 随着电子衍射技术的不断发展, 科学家们不再满足于得到二维的电子衍射图像, 2007年, Kolb等^[12]将纳米束电子衍射和扫描透射电子显微镜结合, 发展了电子衍射断层重构(electron diffraction tomography, EDT)技术, 第一次实现了三维电子衍射数据的收集. 在该方法的基础上, 科学家们还发展了许多不同的三维电子衍射数据收集策略, 如旋转电子衍射(rotation electron diffraction, RED)^[13]、旋进电子衍射断层重构(precession-assisted electron diffraction tomography, PEDT)^[14]、微电子衍射(MicroED)^[15]和连续旋转电子衍射(continuous rotation electron diffraction, cRED)^[16]. 本文将介绍国内外电子衍射技术的发展和利用电子衍射进行结构解析的进展, 以及本课题组在此方面的工作.

2 国内外电子衍射技术发展现状

2.1 选区电子衍射

选区电子衍射是通过选区光阑在物镜像平面套选可以产生衍射的感兴趣的样品区域, 电子束平行入射到样品, 实现样品形貌和电子衍射的微区分析. 图1是准晶近似体 ϵ_{16} 在四个不同带轴方向的选区电子衍射, 通过测量衍射点之间的距离可以确定 ϵ_{16} 的晶胞参数为 $a=23.5 \text{ \AA}$, $b=16.8 \text{ \AA}$, $c=32.4 \text{ \AA}$, 根据消光规律 hkl : $h+l=2n$ 可以判断 ϵ_{16} 为B心立方晶系, 可能的空间群为 $B222$ 、 $Bm2m$ 、 $B2mm$ 和 $Bmmm$ ^[17].

由于电子与物质相互作用较强, 会产生很强的动力学效应, 简单理解就是电子束穿过材料时不止发生一次衍射, 这种多次散射的动力学效应会使得衍射强度从强衍射点被分散到弱衍射点上, 衍射点的强度被平均化, 最终导致常规选区电子衍射的衍射强度不准确, 增大了结构解析的难度^[18].

2.2 旋进电子衍射(PED)

为了减少电子多次衍射的动力学效应, Vincent和Midgley^[11]发明了PED技术, 使得电子衍射更加接近运

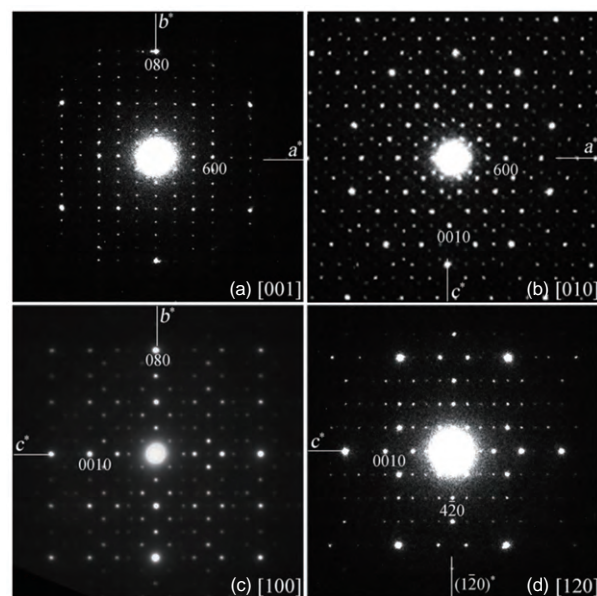


图1 准晶近似体 ϵ_{16} 的选区电子衍射^[17]

Figure 1 Selected-area electron diffraction patterns of ϵ_{16} . Adapted with permission from Ref. [17]. Copyright 2009 Wiley.

动学.

PED技术的原理是先利用上偏转线圈将电子束倾斜一定角度作圆锥面旋转, 从而保证电子束始终照射在样品的同一区域, 然后再利用下偏转线圈将电子束同步反向倾斜回来, 使透射斑的位置能够固定不动(图2(a)). 这样的操作使得电子束不再沿正带轴方向入射, 从而避免了正带轴的所有衍射点同时被激发并相互作用, 不仅弱化了多次散射的影响, 而且更容易激发高阶劳厄带的衍射点. 如图2(b~d)所示, 常规选区电子衍射得到的衍射点的强度被平均化, 动力学效应明显, 而使用旋进后得到的实验衍射图样更接近运动学衍射图样, 且衍射数据的分辨率也有所提高, 因此利用PED得到的结构信息更加准确(图2(f~i))^[19].

近年来, 利用PED技术已经成功解析出许多材料的晶体结构, 如金属氧化物 $\text{La}_4\text{Cu}_3\text{MoO}_{12}$ ^[20]、合金材料 Al_mFe ^[21]、分子筛材料MCM-68^[22]等. 1938年发现的新相 Ti_2P , 其结构一直没有得到准确的解析, 直到2002年, Gemmi等^[23]将三个取向的旋进电子衍射数据合并, 利用直接法解析了其晶体结构, 并结合高分辨电子显微镜照片发现了结构中磷空位的存在. 除了解析未知结构, PED技术还可以用来判断晶体取向和相分布^[24].

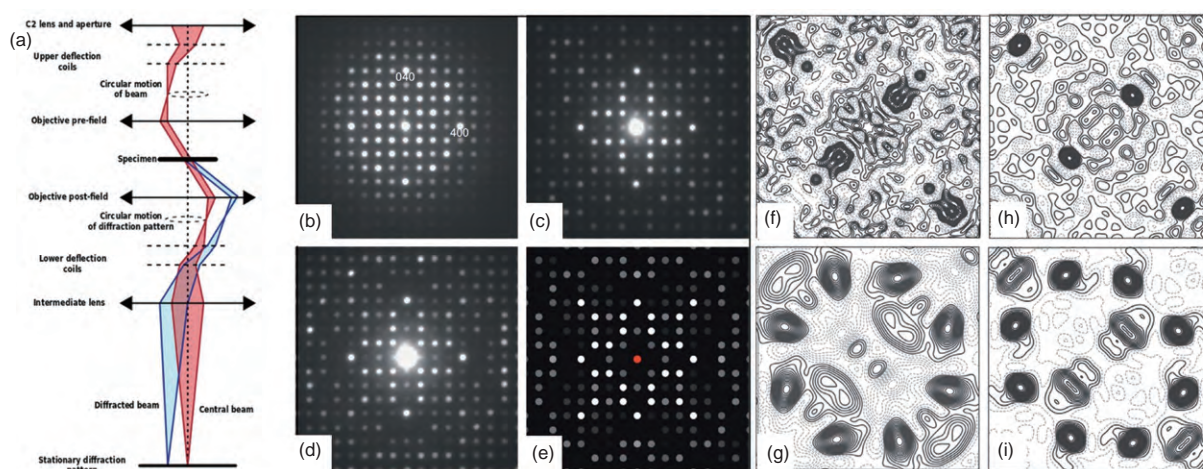


图2 (a) PED原理图; (b~d) 分别为在0、20和47 mrad旋进角度下, $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 晶体在[001]方向的衍射图样; (e) 运动学模拟的衍射图样; (f~i) 分别为对应衍射图样解析得到的电子云密度分布图^[19] (网络版彩图)

Figure 2 (a) Schematic ray diagram for PED; (b~d) [001] electron diffraction patterns of $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ recorded at precession angles of 0, 20 and 47 mrad, respectively; (e) a simulated kinematical diffraction pattern; (f~i) structure solutions from [001] PED patterns of $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Adapted with permission from Ref. [19]. Copyright 2012 Elsevier (color online).

2.3 三维电子衍射

选区电子衍射与旋进电子衍射都是二维电子衍射, 在收集数据时需要调整晶体到特殊取向, 操作繁琐费时, 一方面对实验人员的操作要求较高, 另一方面晶体长时间暴露在电子束下会造成辐照损伤. 为此, 科学家们结合了电子显微学的三维重构方法, 发展了一系列三维电子衍射技术. 下面简单介绍几种常见的三维电子衍射技术.

2.3.1 电子衍射断层重构(EDT)

2007年, Kolb等^[12]结合扫描透射电子显微术和纳米衍射, 发展了电子衍射断层重构技术, 第一次实现了三维电子衍射数据的自动收集. 这一方法相当于在透射电子显微镜中模拟单轴衍射仪的数据收集过程, 如图3(a)所示, 以固定的步长(步长范围 $0.5^\circ \sim 2^\circ$)旋转透射电子显微镜的测角台, 在每次旋转之后记录样品的电子衍射图像, 根据各张衍射图像之间的角度关系可以重构出三维倒易空间信息, 从而进行晶胞参数的确定、衍射强度的提取和结构解析. 该方法不需要预先将晶体调整到特殊取向, 样品的旋转和聚焦可以自动完成, 大大提高了数据收集的效率. EDT技术成功解析出了许多复杂结构, 例如, 对于分子筛材料ITQ-43, 利用直接法可以得到20个Si/Ge原子和24个O原子(共

42个氧原子)的位置, 再利用差值傅里叶精修得到了13个氧原子位置, 剩余的5个氧原子位置则根据晶体的几何结构确定^[25].

2.3.2 旋进电子衍射断层重构(PEDT)

EDT方法存在的一个问题, 即相邻两张电子衍射图之间的空白区域较大, 这些区域内的衍射强度信息不能被记录, 从而导致数据的完整度较低. 2009年, Kolb等又提出将EDT技术与PED技术相结合, 也就是旋进电子衍射断层重构(PEDT)技术. 如图3(b)所示, 测角台以固定的步长旋转, 旋转之后记录样品的旋进电子衍射图像^[26]. 旋进电子衍射技术的引入不仅弥补了相邻两步之间的空白区域, 提高了数据的完整度, 同时也大大降低了电子衍射的动力学效应, 提高了数据的准确性. Kolb等^[14]利用EDT与PEDT方法分别收集了 BaSO_4 晶体的三维电子衍射数据并利用直接法进行结构解析, EDT方法收集的电子衍射数据只能得到Ba和S原子的位置, 而PEDT方法得到的数据不仅可以得到重原子的原子位置, 氧原子的原子位置也可以全部得到, 并且可以进行结构精修.

2.3.3 旋转电子衍射(RED)

另一种弥补相邻两张电子衍射图之间空白区域的方法是由邹晓东课题组^[13]发展的RED技术. 该方法将

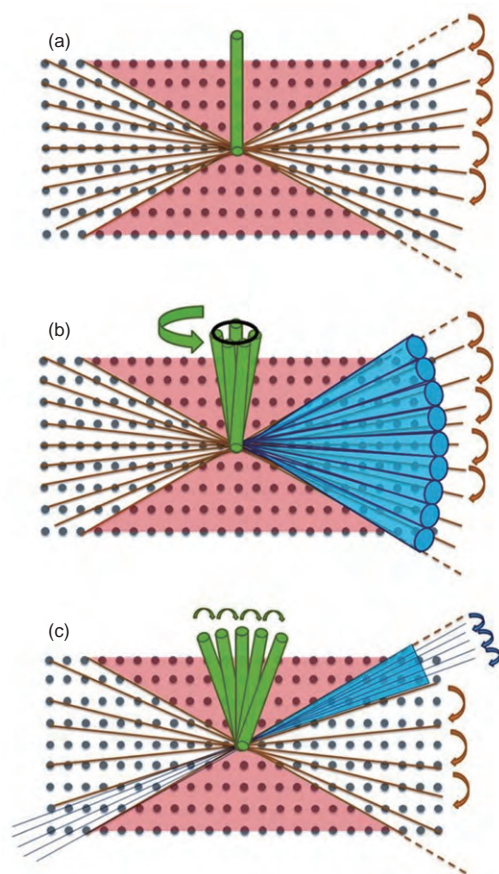


图3 三维电子衍射数据收集方法示意图。(a) 电子衍射断层重构; (b) 旋进电子衍射断层重构; (c) 旋转电子衍射。绿色圆棒代表电子束^[26] (网络版彩图)

Figure 3 Sketches of the three main 3D electron diffraction data collection protocols. (a) Electron diffraction tomography (EDT); (b) precession-assisted electron diffraction tomography (PEDT); (c) rotation electron diffraction (RED). Electron beam shows in green. Adapted with permission from Ref. [26]. Copyright 2019 American Chemical Society (color online).

测角台旋转和电子束倾转相结合, 利用电子束倾转角度控制更加精确的优势, 如图3(c)所示, 先在电子束倾

转范围内收集一系列电子衍射图像, 然后旋转测角台, 再通过电子束倾转收集一系列电子衍射图像, 测角台的旋转角度与电子束倾转角度范围一致, 从而保证数据的完整度。整个数据收集过程可以利用RED软件进行控制, 包括后续的数据分析、强度提取等也可以用该软件进行处理^[27]。RED技术在无机氧化物^[28]、多孔分子筛^[29]等材料的结构解析领域有着广泛的应用。

2.3.4 连续旋转电子衍射(cRED)

上述三种数据收集方法都为分步式, 测角台每旋转一步, 都需要将透射电子显微镜切换到图像模式, 对样品进行追踪和居中, 整个数据收集时间约为30 min。对于电子束敏感的材料, 分步式的数据收集方式会导致晶体在数据收集过程中被破坏。cRED则是测角台在可旋转的范围内连续旋转, 同时探测器像记录视频一样将电子衍射数据记录下来。MicroED、集成电子衍射断层重构(integrated EDT, IEDT)方法与cRED技术类似, 其核心都是连续旋转动态采集, 这种数据收集方式需要探测器具有较快的读取和存储速度, 同时对测角台的稳定也有较高要求。cRED技术大大缩短了数据收集所需的时间, 一套旋转范围 $\pm 50^\circ$ 的数据仅需要3 min就可以完成^[16,30,31]。虽然cRED技术近几年才发展起来, 但其在小分子药物^[32,33]、生物蛋白晶体^[34,35]、共价有机骨架材料^[36,37]的结构解析方面已经得到广泛应用。表1总结并比较了上述提到的各种电子衍射方法的优缺点。

2.3.5 动力学精修

尽管利用先进的数据收集方式可以明显减小电子衍射的动力学效应, 但与X射线衍射相比, 使用纯运动学近似得到的精修结果的 R 因子的数值通常高出许多,

表1 几种电子衍射方法的比较

Table 1 Comparison of different electron diffraction methods

	SAED	PED	ADT	PEDT	RED	cRED
二维/三维电子衍射	二维电子衍射	二维电子衍射	三维电子衍射	三维电子衍射	三维电子衍射	三维电子衍射
动力学效应	严重	一般	一般	不严重	一般	不严重
数据收集方式	需要将样品调整到特殊取向	需要将样品调整到特殊取向	无需将样品调整到特殊取向, 分步式收集	无需将样品调整到特殊取向, 分步式收集	无需将样品调整到特殊取向, 分步式收集	无需将样品调整到特殊取向, 连续收集
数据收集时间	取决于操作经验	取决于操作经验	30 min	30 min	30 min	3 min
结构解析	较困难, 需要结合其他表征方法	较困难, 需要结合其他表征方法	较容易	较容易	较容易	较容易

同时精修后的结构模型的准确性较差, 对于一些精细的结构特征, 如原子占有率、温度因子、轻原子的坐标等敏感度较低。

为了能够实现利用电子衍射数据确定精细的结构特征, Palatinus等^[38,39]发展了基于动力学衍射理论的精修方法。在运动学理论中, 衍射强度与结构因子振幅的平方成正比, 而在动力学理论中, 衍射强度不仅与结构因子有关, 还与晶体的取向和厚度等因素相关^[40,41]。在动力学精修中, 输入的衍射数据通常是利用PED方法得到的, 同一衍射指标在不同旋转角度的强度需要单独提取出来而不进行整合, 精修的参数不仅包括晶体结构相关的参数, 也包括样品的厚度和取向等。

与运动学精修相比, 动力学精修可以有效提高结构参数的精度, 还可以准确地确定有机材料、有机金属材料甚至无机材料中氢原子的位置^[42~44]。动力学精修还可以对具有相近电子散射系数的原子种类进行辨别, 如合金Ni₈Ti₅中的原子种类的区分^[45]。

3 本课题组相关研究进展

综上所述, 电子衍射方法在结构解析领域发挥着越来越重要的作用。在实际面对未知结构时, 要综合考虑材料的性质以及各种结构解析方法的特点, 具体问题具体分析, 选择合适的一种或多种方法解析结构。下面简单介绍本课题组利用电子衍射相关技术解决的各种结构问题。

3.1 利用选区电子衍射解析结构

选区电子衍射只能得到特定方向上的二维衍射信息, 并不能直接用来解析晶体结构, 在我们的工作中通常需要与其他表征手段相结合来解析结构, 如高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、粉末X射线衍射(PXRD)和单晶X射线衍射(SCXRD)。

3.1.1 选区电子衍射与高分辨透射电子显微镜结合

电子与物质相互作用强, 在纳米晶体的结构解析中具有很大的优势, 而HRTEM照片可以提取结构因子的相位信息, 与衍射方法互补。在实际的解析结构过程中, 可以将选区电子衍射和高分辨图像相结合, 提高结构解析成功率。

IM-5是一种具有复杂结构的高硅分子筛, 通过拍摄一系列角度的选区电子衍射图像, 可以判断其劳埃群为 mmm , 单胞大小为 $a=14.1(5)$ Å, $b=56.9(1)$ Å, $c=19.8(1)$ Å, 根据电子衍射的消光规律判断可能的空间群为 $Cmc2_1$ 、 $C2cm$ 和 $Cmcm$ 。虽然这三个空间群在衍射数据中不可区分, 但它们具有不同的平面群对称性。通过拍摄[100]、[010]和[001]三个主轴方向的HRTEM照片, 根据三个主轴方向的平面群确定空间群为 $Cmcm$ 。之后, 我们从三个方向的HRTEM中提取出了144个独立衍射峰的强度和相位信息, 并利用反傅里叶变换得到了三维电势分布图, 由于Si-Si间距为3.1 Å, 而强衍射峰的分辨率达到了2 Å, 24个独立硅原子的位置可以直接得到, 47个独立氧原子则可通过结构几何关系手动添加(图4)^[46]。

3.1.2 选区电子衍射与粉末X射线衍射结合

拍摄HRTEM照片需要对透射电子显微镜进行精细调整, 一方面对操作人员要求较高, 另一方面, 高能电子束长时间聚焦在微小区域会造成样品结构的破坏。针对这一问题, 本课题组发展了一种新的结构解析策略, 将选区电子衍射数据与粉末衍射数据相结合, 利用选区电子衍射的强度信息对粉末衍射重叠峰的强度进行重新分配, 提高结构解析的成功率。

ITQ-37是第一例具有30元环超大孔的手性分子筛, 其结构十分复杂, 空间群为 $P4_32$, $a=21.5126(3)$ Å。由于骨架中含有锗原子, 样品在电子束下十分敏感, HRTEM的分辨率仅有6 Å。我们提取了[100]、[110]、[111]和[120]四个方向上选区电子衍射的衍射强度并对粉末衍射重叠峰的强度进行重新分配。重新分配之后, 粉末数据 $2\theta<26^\circ$ 的16组重叠峰中, 10组重叠峰的强度准确性有了明显提升, 与最终结构的结构因子强度相近。利用电荷翻转迭代法得到电子云密度分布图(图5(b)), 10个独立的T原子和18个独立的氧原子位置可以直接得到, 剩余1个氧原子可以根据晶体的几何结构手动添加, 最终结构的Rietveld精修结果为 $R_p=0.0381$, $R_{wp}=0.0503$ ^[47]。

调制结构是指晶体结构在既有重复周期的基础上, 又叠加另一个重复间距更大的长程周期。若调制周期的长度与原有周期长度的比值为有理数, 这样的结构是公度调制结构; 若比值为无理数, 则是非公度调制结构。对于非公度调制结构, 可以利用选区电子衍射结

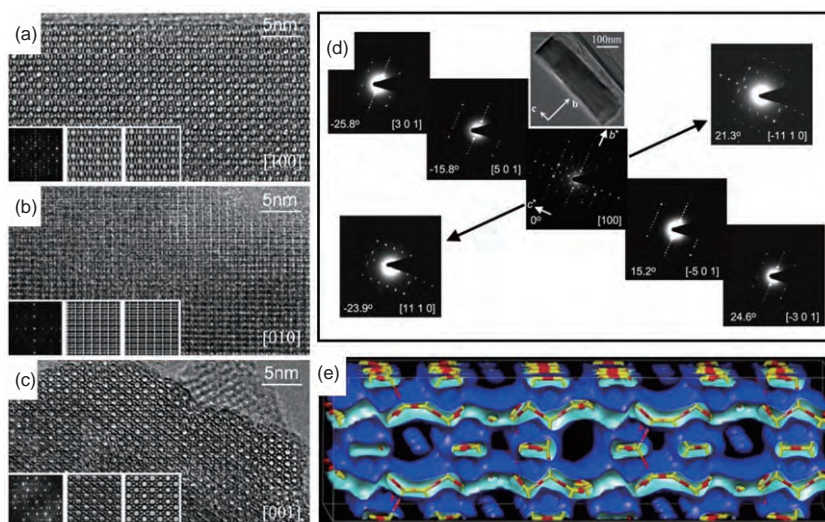


图 4 (a~c) IM-5 在三个主轴方向的 HRTEM 照片; (d) 不同角度的选区电子衍射图像; (e) 三维电势分布图^[46] (网络版彩图)

Figure 4 (a~c) HRTEM images of IM-5; (d) a series of SAED patterns of IM-5; (e) 3D potential map of IM-5. Adapted with permission from Ref. [46]. Copyright 2010 Oldenbourg Wissenschaftsverlag (color online).

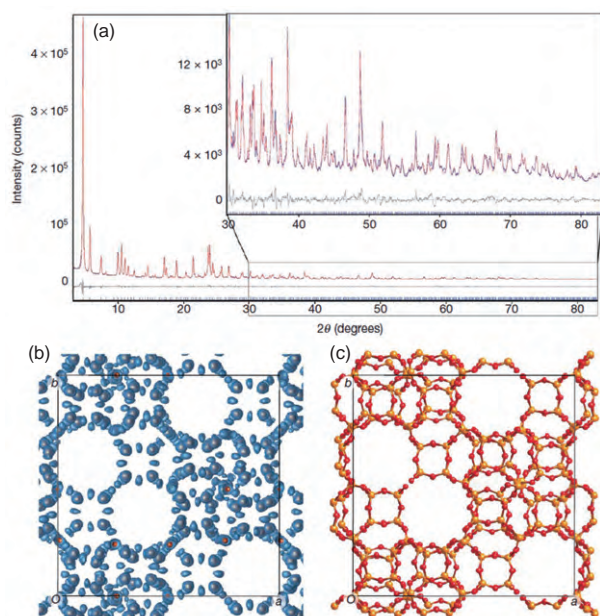


图 5 (a) ITQ-37 的粉末 X 射线衍射数据; (b) 电子云密度分布图; (c) 结构示意图^[47] (网络版彩图)

Figure 5 (a) PXRD profiles of ITQ-37; (b) electron density map and (c) the obtained structure model, both are viewed along the *c* axis. Adapted with permission from Ref. [47]. Copyright 2009 Nature Publishing Group (color online).

合粉末衍射进行结构解析。铌酸盐氧化物 $\text{PbBiNb}_5\text{O}_{15}$ 是一种四方钨青铜氧化物材料, 具有非公度调制结构。我们首先对粉末衍射数据进行指标化, 得到了初始的

晶胞参数。由于部分粉末衍射峰不能很好地指标上, 我们收集了 $[110]$ 和 $[001]$ 方向的选区电子衍射, 如图 6 (a, b) 所示, 图中的强衍射点都可以被 $h\mathbf{a}^*+k\mathbf{b}^*+l\mathbf{c}^*$ 指标, 强度较弱的卫星衍射点可以被 $h\mathbf{a}^*+k\mathbf{b}^*+l\mathbf{c}^*+m\mathbf{q}$, $\mathbf{q}\approx 0.3(\mathbf{a}^*+\mathbf{b}^*)+0.5\mathbf{c}^*$ 指标。之后, 我们又利用同步辐射粉末衍射数据对调制矢量 \mathbf{q} 进行精修, 最终确定 $\mathbf{q}=0.61215(45)\mathbf{a}^*+0.5\mathbf{c}^*$ 。由于样品具有铁电和倍频效应, 说明样品具有极性空间群; 通过原位变温同步辐射粉末衍射确定极轴在 \mathbf{b} 方向, 结合从选区电子衍射中得到的消光规律 $hkl: h+k=2n$, 确定 $\text{PbBiNb}_5\text{O}_{15}$ 的 $(3+1)\text{D}$ 超空间群为 $\text{Cm}2m(a00.5)000$ ($a=17.65852(10)\text{ \AA}$, $b=17.67709(10)\text{ \AA}$, $c=3.87644(3)\text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $\mathbf{q}=0.61215(4)\mathbf{a}^*+0.5\mathbf{c}^*$)。结构中 Pb 和 Bi 的位置及占有率的调制参数由同步辐射粉末衍射和反常散射粉末衍射共同精修得到^[48]。

3.1.3 选区电子衍射与单晶 X 射线衍射结合

Beta 分子筛是第一例具有高硅铝比的沸石分子筛, 在工业催化领域有着广泛的应用。Beta 分子筛有三种晶型 (polymophy A、polymophy B、polymophy C), 它们都是由相同的结构单元层以不同的方式堆积而成。2012 年, 我们合成了一种新型的 Beta 分子筛 SU-78, 并通过结构解析发现 SU-78 是由两种新的 Beta 分子筛晶型 (SU-78A、SU-78B) 共生形成的。

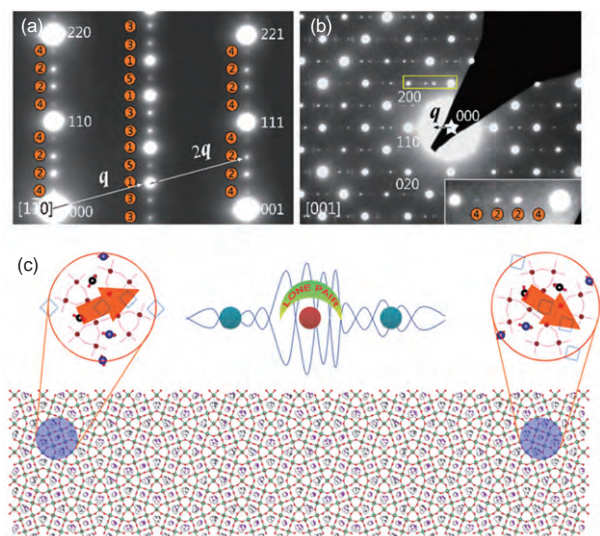


图 6 (a, b) $\text{PbBiNb}_5\text{O}_{15}$ 的选区电子衍射图; (c) 沿 c 轴方向的 $5a \times b \times c$ 公度近似结构图^[48] (网络版彩图)

Figure 6 (a, b) SAED patterns of $\text{PbBiNb}_5\text{O}_{15}$; (c) the $5a \times b \times c$ commensurate approximant of $\text{PbBiNb}_5\text{O}_{15}$ view along the c -axis. Adapted with permission from Ref. [48]. Copyright 2016 American Chemical Society (color online).

由于样品具有严重的孪晶和无序问题, 虽然晶体尺寸在 $30 \mu\text{m}$ 左右, 但不能利用单晶衍射数据直接解析结构. 利用电子衍射微区分析的优势, 我们在不同的晶畴收集了一系列角度的选区电子衍射, 并得到了两套晶胞参数. 根据得到的晶胞参数可以对单晶衍射数据重新进行指标化, 指标化结果发现, 由于无序等问题, $h=3n \pm 1$ 的衍射峰沿 c^* 方向拉长. 拉长的衍射峰其强度提取并不准确, 因此我们只利用 $[100]$ 方向的锐峰单晶衍射强度, 并结合 $[010]$ 方向的HRTEM照片, 最终确定了SU-78是具有12圆环交叉孔道结构的新型共生Beta分子筛^[49] (图7).

3.2 利用三维电子衍射解析结构

3.2.1 旋转电子衍射(RED)

RED技术可以较快地获得三维倒易空间的信息, 该方法不需要将晶体预先旋转到特殊带轴, 操作更加便捷. RED数据常与粉末衍射数据相结合, 利用RED得到的单胞信息对粉末衍射重叠峰的强度重新进行分配, 从而解析结构. PKU-3是一种微孔硼铝酸盐, 由于其具有三方对称性且单胞较大, 粉末衍射峰重叠严重, 而硼原子配位环境的多变与孔道中氯离子的无序也增大了结构解析的难度, 单纯使用粉末衍射数据只能得

到3个Al和少部分O的原子位置. 我们利用RED数据确定了结构的单胞和空间群, 并结合同步辐射粉末衍射数据, 利用直接法得到了骨架和孔道中氯离子的位置. 质量较高的RED数据也可以直接提取强度进行解析得到正确的结构^[50]. KCu_4Se_8 是一种新型的碱金属铜硒化物, 具有细长的纳米线形貌, 并不能进行单晶衍射测试. 我们收集了一套大角度范围(140°)的RED数据, 直接得到了所有Cu和Se的原子位置, 并根据残余电子云密度得到了剩余K原子的位置. RED数据解析得到的结构拟合的粉末衍射与实验值一致, 也说明了RED方法解析结构的可靠性^[51] (图8).

确定分子筛孔道中结构导向剂的位置有助于理解

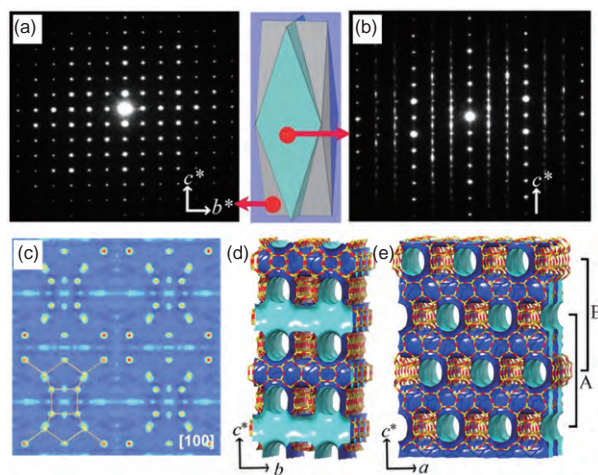


图 7 (a, b) SU-78的选区电子衍射图; (c) $[100]$ 方向电子云密度分布图; (d, e) 结构示意图^[49] (网络版彩图)

Figure 7 (a, b) SAED patterns of SU-78; (c) electron density map view along the $[100]$; (d, e) structure model of SU-78. Adapted with permission from Ref. [49]. Copyright 2012 American Chemical Society (color online).

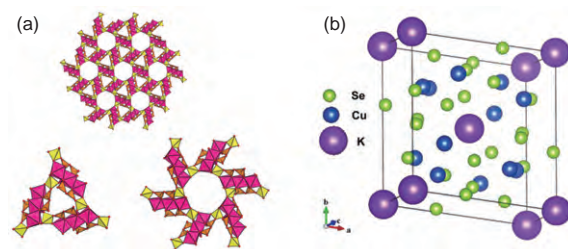


图 8 PKU-3^[50] (a)和 KCu_4Se_8 ^[51] (b)的结构示意图(网络版彩图)

Figure 8 Structure model of PKU-3 (a) [50] and KCu_4Se_8 (b) [51]. Adapted with permission from Refs. [50,51]. Copyright 2015 American Chemical Society and Copyright 2014 Elsevier, respectively (color online).

分子筛的晶化机理, 指导新材料的合成及功能化. 但是, 结构导向剂通常为有机小分子, 组成元素轻, 散射能力较弱, 在孔道中也多以无序的形式存在, 确定其结构较困难. 同时许多分子筛很难生长高质量的大单晶, 单晶X射线技术难以应用. 而利用RED技术则可以很好地解决这一问题. 首先收集RED数据进行结构解析, 通常T原子的位置可以直接得到, 而氧原子的位置可以根据几何结构手动添加; 之后, 将得到的分子筛骨架结构带入到粉末衍射数据中进行Rietveld精修, 并根据差值电子云密度图判断结构导向剂的位置. 硅锗分子筛SCM-14^[52](图9)和ECNU-16^[53]孔道中结构导向剂的位置就是通过这样的方法解析得到的.

旋转电子衍射的微区分析能力使其在孪晶的结构解析中具有很大的优势. SU-79是一个具有三维孔道的锗酸盐, 由于晶体的孪晶现象较为严重, 同步辐射单晶X射线衍射数据并不能得到正确的晶胞参数. 我们一个微小的单晶区域($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$)收集了一套RED数据, 对比RED数据和单晶X射线衍射数据的 $0kl$ 平面可以发现, 由于孪晶而多出的衍射点在RED数据中并没有出现, 说明RED收集的是单晶区域的衍射数据. 根据RED数据可以得到正确的晶胞参数和空间群, 成功指标了单晶数据并解析了结构^[54](图10). 硅锗分子筛PKU-14的情况则更为复杂. 为了避免孪晶现象, 我们收集了一套无孪晶区域的RED数据, 并得到了四方晶系的单胞. 虽然通过该晶胞参数结合粉末衍射数

据可以解析出初始结构模型, 但粉末衍射无法得到很好的拟合. 之后, 通过收集更高分辨率的同步辐射粉末X射线衍射数据, 发现实验室粉末衍射数据中的(110)衍射峰裂分成两个峰, 说明晶胞的对称性应该降低为单斜, 最终得到正确的晶胞参数并成功解析了包括结构导向剂位置的结构^[55].

旋转电子衍射也可以辅助解析存在骨架无序的材料. ITQ-39是由三种晶型共生形成的硅铝分子筛, 结构中存在堆积无序和孪晶的问题, 结构解析十分困难. 我们首先收集了一套RED数据, 并且指标出两套晶型的晶胞参数: 单斜晶系的ITQ-39A和三斜晶系的ITQ-39B. 由于这两种晶型共用同一个 a - b 平面, 为了观察无序样品中可能存在孔道结构, 我们沿 a 、 b 两个公共轴拍摄了HRTEM照片, 观察到了第三种晶型ITQ-39C的存在. 三种晶型由同一个结构单元层构成, 区别在于层与层之间的堆积方式不同. 因为在高分辨照片中只有ITQ-39B具有四层重复单元, 因此我们从高分辨照片中提取结构因子的强度和相位信息, 首先解析了ITQ-39B的结构, 并根据堆积方式推断出了ITQ-39A和ITQ-39C的结构^[56](图11).

X射线晶体学的结构解析对样品纯度要求高, 但纯相的合成条件通常需要长时间的尝试与优化. 而旋转电子衍射由于其微区分析能力对样品纯度的要求不高, 可以用于混合相的结构解析. $\text{BiTi}_{0.855}\text{Fe}_{1.145}\text{O}_{4.93}$ 、 $\text{BiTi}_4\text{FeO}_{11}$ 、 $\text{BiTi}_2\text{FeO}_7$ 三个新结构化合物在初次发现

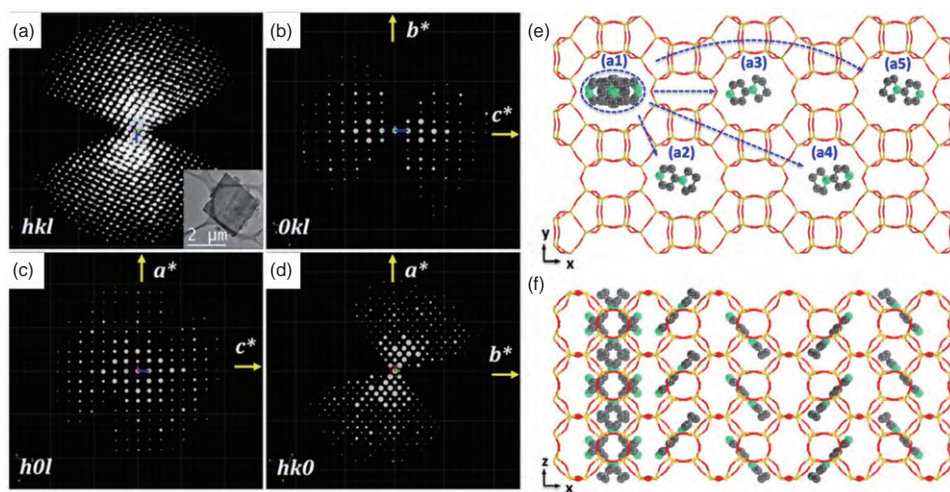


图9 (a~d) SCM-14的RED数据三维重构图; (e, f) 结构示意图^[52] (网络版彩图)

Figure 9 (a~d) 3D reciprocal lattice of SCM-14 reconstructed from the RED data; (e, f) structure model of SCM-14. Adapted with permission from Ref. [52]. Copyright 2017 Wiley (color online).

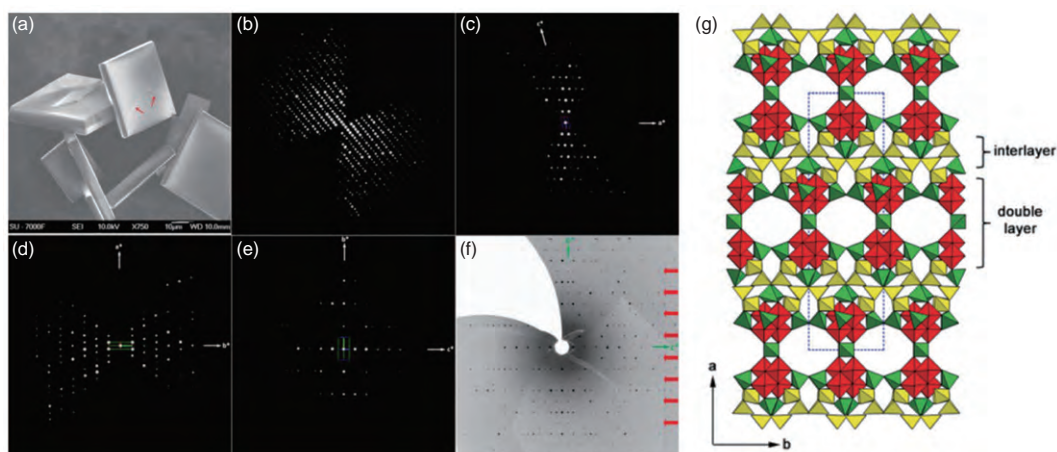


图 10 (a) SU-79的扫描电子显微镜图像; (b~e) RED数据三维重构图; (f) 单晶衍射图; (g) 结构示意图^[54] (网络版彩图)

Figure 10 (a) Scanning electron microscope (SEM) image of SU-79 crystals; (b~e) the 3D reciprocal lattice reconstructed from the RED data; (f) single crystal XRD data of SU-79; (g) structure model of SU-79. Adapted with permission from Ref. [54]. Copyright 2014 the Partner Organisations (color online).

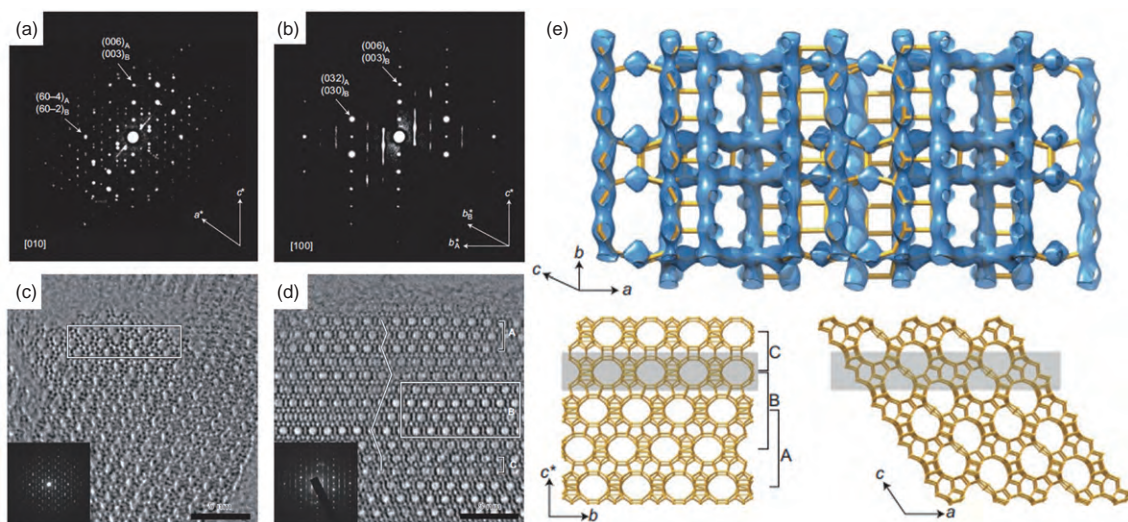


图 11 (a, b) ITQ-39的RED数据三维重构图; (c, d) HRTEM照片; (e) 结构示意图^[56] (网络版彩图)

Figure 11 (a, b) Two perpendicular cuts of the reconstructed three-dimensional reciprocal lattice; (c, d) HRTEM images of ITQ-39; (e) structure model of ITQ-39. Adapted with permission from Ref. [56]. Copyright 2012 Nature Publishing Group (color online).

时均为非主相, 我们在 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 三元体系中随机选取7个比例进行高温煅烧, 在比对粉末X射线衍射数据后发现3个样品存在不能被指认的衍射峰, 说明这三个样品中可能存在新相。之后对每个样品都收集了10~15个单晶颗粒的RED数据, 从中发现了三套在无机晶体数据库中不存在的晶胞参数。利用直接法对三套数据进行结构解析, 所有的金属原子位置可以直接得到, 氧原子的位置可以利用差值电子云密度图确

定。在确定了新物相的结构后, 可以根据分子式优化合成原料比例, 得到三个新化合物的纯相^[57] (图12)。

硅锆分子筛PKU-16在初次发现时也不是主相, 我们利用RED数据解析得到了骨架的结构模型, 并调整原料比例得到纯相。对纯相的粉末衍射数据进行Rietveld精修, 得到了孔道中结构导向剂的位置^[58]。利用RED技术可以在不合成纯相的情况下发现新结构, 大大缩短了探索新材料的时间。

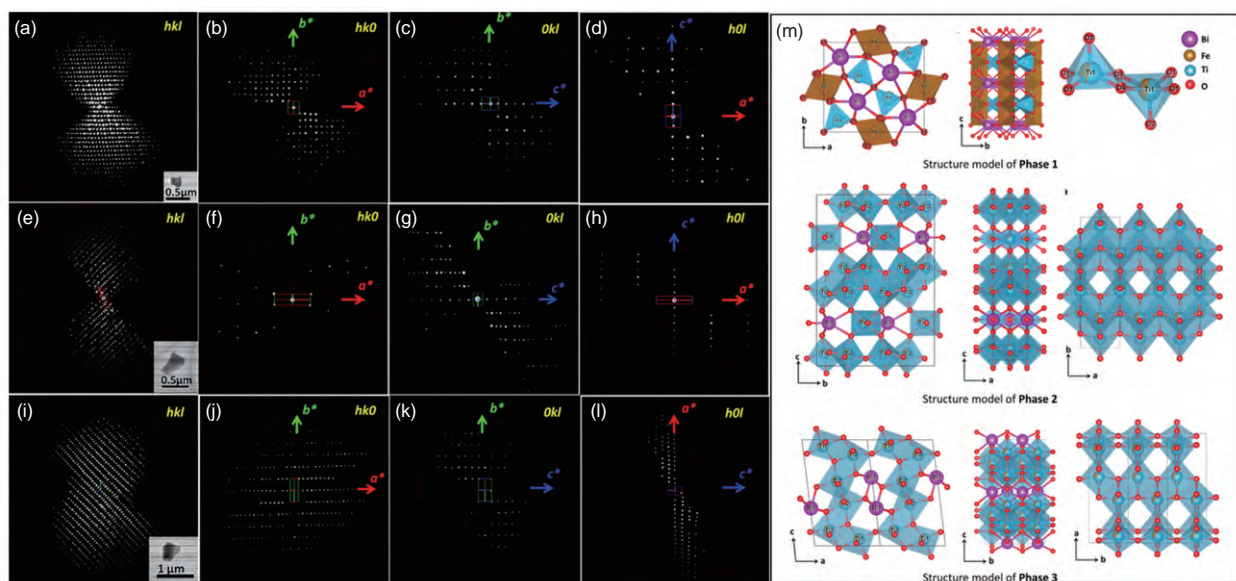


图 12 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 三元体系中三个新结构化合物的RED三维重构图(a~l)及结构示意图(m)^[57] (网络版彩图)

Figure 12 (a~l) 3D reciprocal lattice of three new phases reconstructed from the RED data; (m) structure model of three new phases. Adapted with permission from Ref. [57]. Copyright 2019 American Chemical Society (color online).

3.2.2 连续旋转电子衍射(cRED)

相较于分步式的RED技术, cRED技术最大的优势在于数据收集时间大大缩短, 对于电子束敏感的材料, 如分子筛、COFs, 可以有效提高数据的分辨率。

IDM-1是一种同时具有中孔和超大孔的全硅分子筛, 其结构是由cRED数据直接解析得到的, 由于个别硅原子的位置存在无序, 我们又通过同步辐射粉末衍射数据对结构进行了精修^[59]。SCM-15是一个具有 $12\times 12\times 10$ 圆环孔道的大孔硅锆分子筛, 其骨架结构也是由cRED数据直接解析得到的, 收集到的数据完整度达到83.5%, 分辨率达到 0.75 \AA , 所有元素的原子位置都可以直接得到。我们还尝试利用cRED数据对结构进行运动学精修, 由于动力学效应造成衍射强度的偏差, 精修结果相比于X射线晶体学较差, $R_1=0.251$, $wR_2=0.515$ 。最终利用粉末衍射精修得到了更加精细的骨架结构和结构导向剂的位置^[60]。相比较RED技术, cRED数据进行结构解析的成功率更高(图13)。

共价有机框架材料(COFs)是有机单体通过共价键相连形成的纯有机多孔材料。由于COFs材料的结晶性较差, 晶粒尺寸在微纳米级别, 难以进行单晶X射线衍射实验, 粉末衍射得到的衍射峰也较少, 且峰宽化严

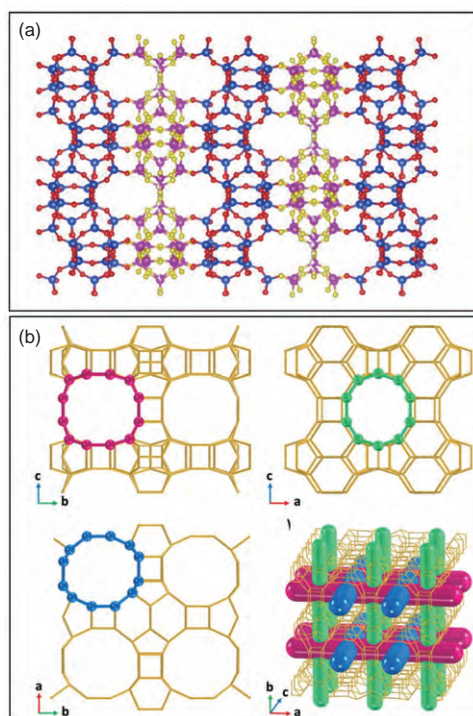


图 13 IDM-1 (a)^[59]和SCM-15 (b)^[60]的结构示意图(网络版彩图)

Figure 13 Structure model of IDM-1 [59] (a) and SCM-15 (b) [60]. Adapted with permission from Refs. [59,60]. Copyright 2020 Wiley, and Copyright 2019 Wiley, respectively (color online).

重, 分辨率差. 而三维电子衍射则成为了解析COFs结构的有力工具. 虽然大部分COFs材料在长时间的电子辐照下不稳定, 但cRED技术结合冷冻电镜或低温样品传输杆可以大大延长COFs材料在电子束下的寿命, 从而提高数据的完整度和分辨率. 本课题组利用该方法先后解析了 $dia-c7$ COF-300^[61]、3D-TPE-COF^[62]、3D-TPB-COF^[63]、2D-BPTA-COF^[64]、3D-BMTA-COF^[64]等多种具有不同拓扑结构的COFs材料. 收集到的数据分辨率可以达到0.9 Å以上, 通过对cRED数据的处理分析, 基本可以得到大部分原子的位置, 虽然原子种类的指认会有错误, 但可以根据合成原料进行辅助判断. 之后对结构进行优化并带入到粉末数据中进行精修, 可以得到更准确的结构模型(图14).

cRED技术收集一套数据仅需要几分钟, 可以实现更高通量的样品筛选. 利用该方法可以识别PXRD或扫描电子显微镜无法识别的含量极少的杂相, 从而加速新结构的发现与制备. 高硅分子筛ECNU-23就是在ECNU-21的cRED数据收集过程中偶然发现的新相. 扫描电子显微镜图像和PXRD精修都显示ECNU-21是一个“纯相”, 但在收集cRED数据的过程中, 却发现了一个与ECNU-21形貌相同但单胞不同的未知晶体. 通过对cRED数据解析得到了未知相ECNU-23的晶体结构, 并通过优化合成条件得到了ECNU-23的纯相, 利用

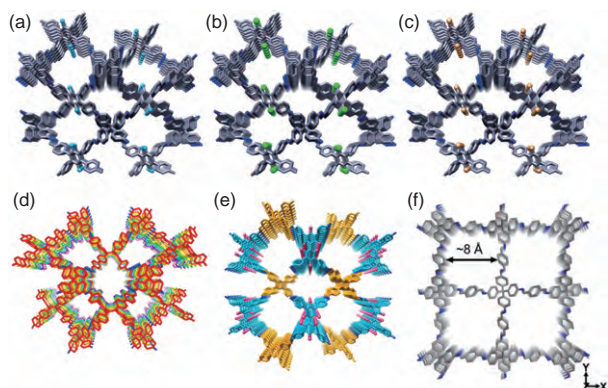


图 14 TPB-COF-H (a)^[63], TPB-COF-Me (b)^[63], TPB-COF-F (c)^[63], TPE-COF (d)^[62], 3D-BMTA-COF (e)^[64], $dia-c7$ COF-300 (f)^[61]的结构示意图(网络版彩图)

Figure 14 Structure model of TPB-COF-H (a) [63], TPB-COF-Me (b) [63], TPB-COF-F (c) [63], TPE-COF (d) [62], 3D-BMTA-COF (e) [64], $dia-c7$ COF-300 (f) [61]. Adapted with permission from Refs. [61–64]. Copyright 2018 American Chemical Society, Copyright 2018 Nature Publishing Group, Copyright 2019 Wiley and Copyright 2020 American Chemical Society, respectively (color online).

粉末衍射精修和HRTEM照片确定了结构的准确性^[65] (图15).

3.2.3 动力学精修

PEDT结合动力学精修可以提高结构参数的精确度, 甚至可以确定结构中轻原子的位置. 深紫外非线性光学材料通常同时含有原子序数较大的元素和原子序数较小的元素, 普通的电子衍射技术很难确定结构中轻原子的位置. 我们在 $Cs_2O-SiO_2-B_2O_3$ 三元体系中发

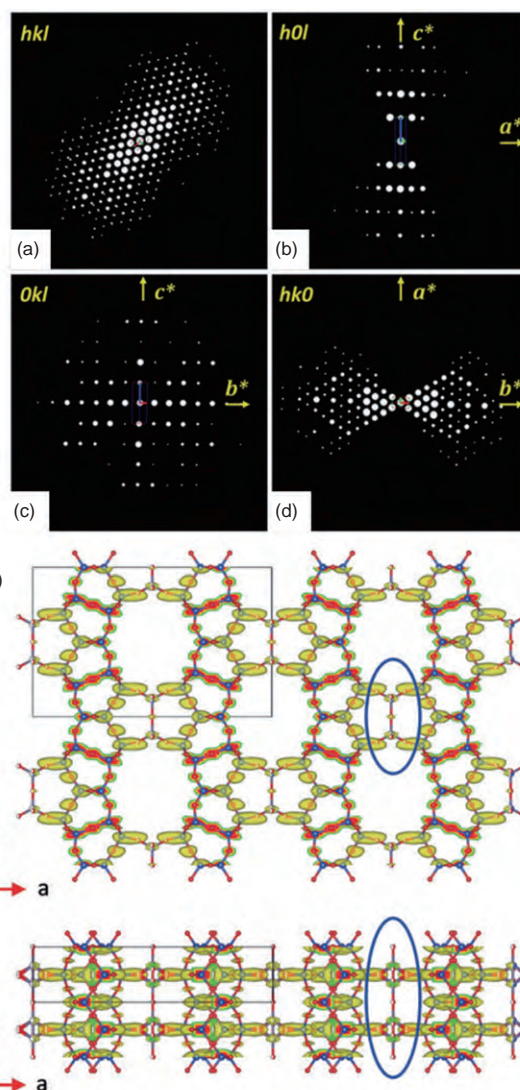


图 15 (a~d) ECNU-23的RED数据三维重构图; (e) 结构示意图^[65] (网络版彩图)

Figure 15 (a~d) 3D reciprocal lattice of ECNU-23 reconstructed from the RED data; (e) structure model of ECNU-23. Adapted with permission from Ref. [65]. Copyright 2020 Wiley (color online).

现了一个新相 CsSiB_3O_7 , 并收集PEDT数据进行结构解析. 基于运动学衍射理论的电荷翻转迭代法只能得到重原子Cs和Si的原子位置, 而在进行动力学精修之后, 轻原子B和O的原子位置也可以得到指认^[66] (图16).

4 总结与展望

本课题组利用电子衍射技术, 结合不同的结构表征手段, 确定了多种材料的晶体结构, 加深了对材料构效关系的理解, 也促进了新材料的发现. 面对孪晶、无序、非公度调制结构等复杂的结构问题, 在解析结构时要灵活运用电子衍射与各类表征手段, 找到最合适的结构解析方法.

电子衍射在纳米尺寸晶体结构解析方面有着不可替代的独特优势. 随着三维电子衍射技术的不断发展, 冷冻传输样品杆、高速探测器的引入, 三维电子衍射逐渐成为纳米晶体结构表征的常规手段, 不仅针对无机材料, 在有机小分子、生物蛋白质等材料的结构解析方面也有着广泛的应用. 但与X射线晶体学相比, 电子衍射解析结构还具有一定的局限性. 首先, 动力学效应极大地限制了结构解析的成功率和准确性, 进行动力学精修需要旋进电子衍射数据, 针对普通的连续旋转三维电子衍射数据的动力学精修方法仍在发展中; 其次, 透射电子显微镜的硬件设施主要以实现图像模式为主, 三维电子衍射方法所需的高稳定性的测角台、允许样品大角度旋转的极靴、能量合适的电子束很难同时具备; 最后, 三维电子衍射数据的收集过程中许多步骤需要手动调整, 数据处理也需要使用多个软

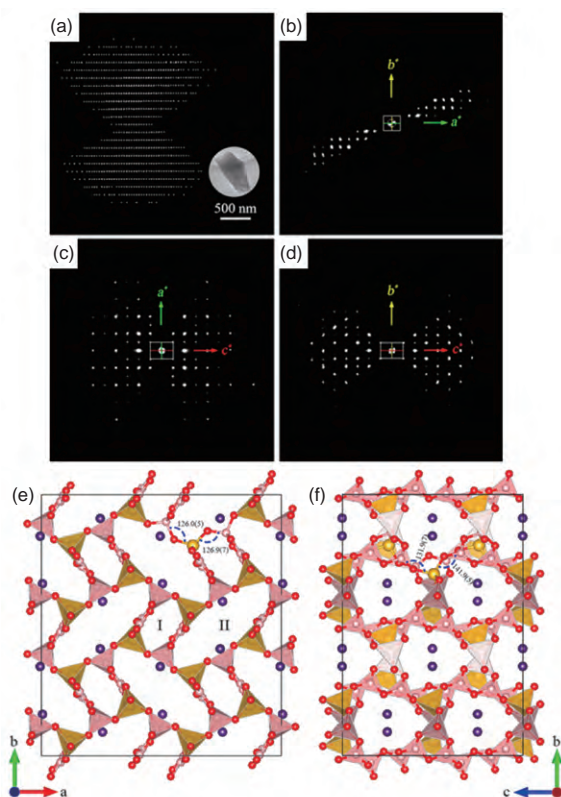


图 16 (a~d) CsSiB_3O_7 的 RED 数据三维重构图; (e) 结构示意图^[66] (网络版彩图)

Figure 16 (a~d) 3D reciprocal lattice of CsSiB_3O_7 reconstructed from the RED data; (e) structure model of CsSiB_3O_7 . Adapted with permission from Ref. [66]. Copyright 2018 American Chemical Society (color online).

件, 步骤较为繁琐, 自动化的数据收集过程与整合的数据收集和处理软件也是目前的发展方向之一.

参考文献

- Guo G, Yao Y, Wu K, Wu L, Huang J. *Prog Chem*, 2001, 13: 151–155 (in Chinese) [郭国聪, 姚元根, 吴克琛, 吴棱, 黄锦顺. 化学进展, 2001, 13: 151–155]
- Thompson JR. *Nature*, 1927, 119: 705
- Pinsker ZG. *Electron Diffraction*. London: Butterworths, 1953
- Vainshtein BK. *Structure Analysis by Electron Diffraction*. Oxford: Pergamon Press, 1964
- Vainshtein BK, Zvyagin BB, Avilov AS. *Electron Diffraction Techniques*. Oxford: Oxford University Press, 1992
- Cowley JM, Moodie AF. *Acta Cryst*, 1957, 10: 609–619
- Dorset DL, Hauptman HA. *Ultramicroscopy*, 1976, 1: 195–201
- Dorset DL. *Ultramicroscopy*, 1991, 38: 23–40
- Dorset DL. *Ultramicroscopy*, 1992, 45: 5–14
- Dorset DL. Electron crystallography of organic molecules. In: Hawkes PW, Ed. *Advances in Electronics and Electron Physics. Volume 88*. New

- York: Academic Press, 1994. 111–197
- 11 Vincent R, Midgley PA. *Ultramicroscopy*, 1994, 53: 271–282
- 12 Kolb U, Gorelik T, Kübel C, Otten MT, Hubert D. *Ultramicroscopy*, 2007, 107: 507–513
- 13 Zhang D, Oleynikov P, Hovmöller S, Zou X. *Z für Kristallogr*, 2010, 225: 94–102
- 14 Mugnaioli E, Gorelik T, Kolb U. *Ultramicroscopy*, 2009, 109: 758–765
- 15 Shi D, Nannenga BL, Iadanza MG, Gonen T. *eLife*, 2013, 2: e01345
- 16 Nederlof I, van Genderen E, Li YW, Abrahams JP. *Acta Crystlogr D Biol Crystlogr*, 2013, 69: 1223–1230
- 17 Li M, Sun J, Oleynikov P, Hovmöller S, Zou X, Grushko B. *Acta Crystlogr B Struct Sci*, 2010, 66: 17–26
- 18 Gemmi M, Lanza AE. *Acta Crystlogr B Struct Sci Cryst Eng Mater*, 2019, 75: 495–504
- 19 Eggeman AS, White TA, Midgley PA. *Ultramicroscopy*, 2010, 110: 771–777
- 20 Own CS. System design and verification of the precession electron diffraction technique. *Dissertation for the Doctoral Degree*. Evanston: Northwestern University, 2005
- 21 Gjønnnes J, Hansen V, Berg BS, Runde P, Cheng YF, Gjønnnes K, Dorset DL, Gilmore CJ. *Acta Crystlogr A Found Crystlogr*, 1998, 54: 306–319
- 22 Dorset DL, Gilmore CJ, Jorda JL, Nicolopoulos S. *Ultramicroscopy*, 2007, 107: 462–473
- 23 Gemmi M, Zou X, Hovmöller S, Migliori A, Vennström M, Andersson Y. *Acta Crystlogr A Found Crystlogr*, 2003, 59: 117–126
- 24 Roqué RJ, Portillo SJ, Aiglsperger T, Plana RS, Trifonov T, Proenza JA. *J Cryst Growth*, 2017, 483: 228–235
- 25 Jiang J, Jorda JL, Yu J, Baumes LA, Mugnaioli E, Diaz-Cabanás MJ, Kolb U, Corma A. *Science*, 2011, 333: 1131–1134
- 26 Gemmi M, Mugnaioli E, Gorelik TE, Kolb U, Palatinus L, Boullay P, Hovmöller S, Abrahams JP. *ACS Cent Sci*, 2019, 5: 1315–1329
- 27 Wan W, Sun J, Su J, Hovmöller S, Zou X. *J Appl Crystlogr*, 2013, 46: 1863–1873
- 28 Yun Y, Wan W, Rabbani F, Su J, Xu H, Hovmöller S, Johnsson M, Zou X. *J Appl Crystlogr*, 2014, 47: 2048–2054
- 29 Su J, Kapaca E, Liu L, Georgieva V, Wan W, Sun J, Valtchev V, Hovmöller S, Zou X. *Microporous Mesoporous Mater*, 2014, 189: 115–125
- 30 Gemmi M, La Placa MGI, Galanis AS, Rauch EF, Nicolopoulos S. *J Appl Crystlogr*, 2015, 48: 718–727
- 31 Nannenga BL, Shi D, Leslie AGW, Gonen T. *Nat Methods*, 2014, 11: 927–930
- 32 Gruene T, Wennmacher JTC, Zaubitzer C, Holstein JJ, Heidler J, Fecteau-Lefebvre A, De Carlo S, Müller E, Goldie KN, Regeni I, Li T, Santiso-Quinones G, Steinfeld G, Handschin S, van Genderen E, van Bokhoven JA, Clever GH, Pantelic R. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 16313–16317
- 33 Jones CG, Martynowycz MW, Hattne J, Fulton TJ, Stoltz BM, Rodriguez JA, Nelson HM, Gonen T. *ACS Cent Sci*, 2018, 4: 1587–1592
- 34 Rodriguez JA, Gonen T. *Methods Enzymol*, 2016, 579: 369–392
- 35 Clabbers MTB, van Genderen E, Wan W, Wiegers EL, Gruene T, Abrahams JP. *Acta Crystlogr D Struct Biol*, 2017, 73: 738–748
- 36 Chen Y, Shi ZL, Wei L, Zhou B, Tan J, Zhou HL, Zhang YB. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 3298–3303
- 37 Sun T, Wei L, Chen Y, Ma Y, Zhang YB. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 10962–10966
- 38 Palatinus L, Petříček V, Corrêa CA. *Acta Crystlogr A Found Adv*, 2015, 71: 235–244
- 39 Palatinus L, Corrêa CA, Steciuk G, Jacob D, Roussel P, Boullay P, Klementová M, Gemmi M, Kopeček J, Domeneghetti MC, Cámara F, Petříček V. *Acta Crystlogr B Struct Sci Cryst Eng Mater*, 2015, 71: 740–751
- 40 Hirsch PB, Howie A, Nicholson RB, Pashley DW, Whelan MJ. *Electron Microscopy of Thin Crystals*. Malabar, FL: Krieger Pub. Co., 1977
- 41 Zuo JM, Spence JCH. *Ultramicroscopy*, 1991, 35: 185–196
- 42 Hynek J, Brázda P, Rohlíček J, Londesborough MGS, Demel J. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 5016–5019
- 43 Mugnaioli E, Gemmi M. *Z für Kristallogr*, 2018, 233: 163–178
- 44 Palatinus L, Brázda P, Boullay P, Perez O, Klementová M, Petit S, Eigner V, Zaarour M, Mintova S. *Science*, 2017, 355: 166–169
- 45 Klementová M, Karlík M, Novák P, Palatinus L. *Intermetallics*, 2017, 85: 110–116
- 46 Sun J, He Z, Hovmöller S, Zou X, Gramm F, Baerlocher C, McCusker LB. *Z für Kristallogr*, 2010, 225: 77–85
- 47 Sun J, Bonneau C, Cantín A, Corma A, Diaz-Cabañas MJ, Moliner M, Zhang D, Li M, Zou X. *Nature*, 2009, 458: 1154–1157
- 48 Lin K, Zhou Z, Liu L, Ma H, Chen J, Deng J, Sun J, You L, Kasai H, Kato K, Takata M, Xing X. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 13468–13471
- 49 Yu ZB, Han Y, Zhao L, Huang S, Zheng QY, Lin S, Córdova A, Zou X, Sun J. *Chem Mater*, 2012, 24: 3701–3706
- 50 Chen H, Ju J, Meng Q, Su J, Lin C, Zhou Z, Li G, Wang W, Gao W, Zeng C, Tang C, Lin J, Yang T, Sun J. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7047–7050
- 51 Zhang K, Chen H, Wang X, Guo D, Hu C, Wang S, Sun J, Leng Q. *J Power Sources*, 2014, 268: 522–532

- 52 Luo Y, Smeets S, Peng F, Etman AS, Wang Z, Sun J, Yang W. *Chem Eur J*, 2017, 23: 16829–16834
- 53 Xu L, Zhang L, Li J, Muraoka K, Peng F, Xu H, Lin C, Gao Z, Jiang JG, Chaikittisilp W, Sun J, Okubo T, Wu P. *Chem Eur J*, 2018, 24: 9247–9253
- 54 Huang S, Su J, Christensen K, Inge AK, Liang J, Zou X, Sun J. *Inorg Chem Front*, 2014, 1: 278–283
- 55 Liang J, Su J, Wang Y, Chen Y, Zou X, Liao F, Lin J, Sun J. *Chem Eur J*, 2014, 20: 16097–16101
- 56 Willhammar T, Sun J, Wan W, Oleynikov P, Zhang D, Zou X, Moliner M, Gonzalez J, Martinez C, Rey F, Corma A. *Nat Chem*, 2012, 4: 188–194
- 57 Li J, Lin C, Min Y, Yuan Y, Li G, Yang S, Manuel P, Lin J, Sun J. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 4990–4996
- 58 Hua W, Chen H, Yu ZB, Zou X, Lin J, Sun J. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 5868–5871
- 59 Villacusa LA, Li J, Gao Z, Sun J, Cambor MA. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 11283–11286
- 60 Luo Y, Smeets S, Wang Z, Sun J, Yang W. *Chem Eur J*, 2019, 25: 2184–2188
- 61 Ma T, Li J, Niu J, Zhang L, Etman AS, Lin C, Shi D, Chen P, Li LH, Du X, Sun J, Wang W. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 6763–6766
- 62 Ding H, Li J, Xie G, Lin G, Chen R, Peng Z, Yang C, Wang B, Sun J, Wang C. *Nat Commun*, 2018, 9: 5238
- 63 Gao C, Li J, Yin S, Lin G, Ma T, Meng Y, Sun J, Wang C. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 9770–9775
- 64 Gao C, Li J, Yin S, Sun J, Wang C. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 3718–3723
- 65 Liu X, Luo Y, Mao W, Jiang J, Xu H, Han L, Sun J, Wu P. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 1166–1170
- 66 Zhou Z, Qiu Y, Liang F, Palatinus L, Poupon M, Yang T, Cong R, Lin Z, Sun J. *Chem Mater*, 2018, 30: 2203–2207

Research progress on the crystal structure determination using electron diffraction

Yi Qiu, Zhengyang Zhou, Junliang Sun*

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

*Corresponding author (email: junliang.sun@pku.edu.cn)

Abstract: Electron diffraction is one of the basic techniques to study crystal structures. With the improvement of the transmission electron microscope hardware facilities and the development of structural analysis methods, electron diffraction plays an increasingly important role in exploring the relationship between the material structures and their physical properties. In this review, the progress of crystal structure determination using electron diffraction was mainly discussed. Our group has analyzed many complex crystal structures including inorganic functional materials, zeolites and covalent organic framework materials, utilizing selected area electron diffraction and three-dimensional electron diffraction technology combined with powder X-ray diffraction, single crystal X-ray diffraction, high-resolution electron microscopy and other characterization methods.

Keywords: structure solution, electron diffraction, dynamical refinement

doi: 10.1360/SSC-2020-0111