

## 中华人民共和国教育行业标准

JY/T 0588—2020  
代替 JY/T 008—1996

### 单晶 X 射线衍射仪测定小分子化合物的 晶体及分子结构分析方法通则

General rules for crystal and molecular structure determination  
of small molecules by single crystal X-ray diffractometer

2020-09-29 发布

2020-12-01 实施

中华人民共和国教育部 发布



## 目 次

前言 .....	III
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 测定方法原理 .....	2
5 仪器 .....	4
6 样品的准备 .....	5
7 测试步骤 .....	6
8 结构解析 .....	7
9 结果报告 .....	8
10 安全注意事项 .....	10
参考文献 .....	12





## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 JY/T 008—1996《四圆单晶 X 射线衍射仪测定小分子化合物的晶体及分子结构分析方法通则》。与 JY/T 008—1996 相比,除编辑性修改外主要技术变化如下:

- 修改了标准名称及标准内容中的“四圆单晶 X 射线衍射仪”为“单晶 X 射线衍射仪”(见标题);
- 加入新一代核心部件(二维检测器)、新出现的辅助设备(低温温控装置、可视化对心装置)、新一代集成软件的相关通用操作步骤(见第 5 章和第 7 章);
- JY/T 008—1996 中的部分仪器操作步骤调整为自动化软件和程控化自检的操作步骤(见第 7 章);
- 本标准依据通用的晶体结构解析软件,写入通用的解析步骤,代替原有的可操作性差的原则性步骤(见第 8 章);
- 加入了学术界通行的 IUCr-checkCIF 涉及的评判指标(见第 9 章)。

本标准由中华人民共和国教育部提出。

本标准由全国教育装备标准化技术委员会化学分技术委员会(SAC/TC 125/SC 5)归口。

本标准起草单位:北京化工大学、北京大学、吉林大学、兰州大学、苏州大学。

本标准主要起草人员:郝戡、张文雄、颜岩、邵永亮、吴冰。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- JY/T 008—1996。





# 单晶 X 射线衍射仪测定小分子化合物的 晶体及分子结构分析方法通则

## 1 范围

本标准规定了使用单晶 X 射线衍射仪测定小分子单晶的晶体结构及分子结构的一般方法的测定方法原理、仪器、样品的准备、测试步骤、结构解析、结果报告和安全注意事项。

本标准适用于测定各种小分子化合物晶体的晶胞参数、晶系、空间群、晶胞中原子的三维分布、成键和非键原子间的距离和角度、价电子云分布、原子的热运动振幅、分子的构型和构象、手性绝对结构等,在分子和原子水平上提供晶态物质的微观结构信息。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6379.2—2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB 18871—2002 电离辐射防护与辐射源安全基本标准

## 3 术语和定义

### 3.1

#### 小分子化合物 **small molecules**

本标准所述小分子化合物包括分子、离子化合物、原子晶体及过渡型晶体等无机物,除蛋白质、核酸、有机高分子等大分子化合物之外的有机物。

### 3.2

#### 晶体 **crystal**

广义的晶体是有明确衍射图案的固体,其原子、分子或离子在空间按一定规律高度有序地排列,包括传统晶体、准晶体和非公度结构。传统晶体内的原子、分子或离子的排列具有三维空间的周期性,隔一定的距离重复出现,这种周期性规律是传统晶体最基本的结构特征。本标准所述晶体限定于传统晶体。

### 3.3

#### 单晶和孪晶 **single crystal and twin crystal**

晶体对称性在整个晶体中都保持一致的晶体为单晶;对传统晶体来说,单晶的原子保持严格的长程周期性排列。某些晶体的晶体对称性保持一致的范围限制于晶体的局部区域,整个晶体被分为这种长程有序的两个(或多个)部分,这样的晶体为孪晶。本标准适用的测试对象一般为单晶,也适用于双组分的孪晶。

### 3.4

#### 点阵 **lattice**

用质点来表示晶体中的每个周期性重复的结构单元,得到和晶体结构相对应的一组点。点阵中的每一个点与该点阵中的其他任何点具有完全相同的周围环境。

3.5

**晶胞 unit cell**

晶体中包含的构成晶体的最小重复单元,是晶体点阵中相邻 8 个点组成的平行六面体。

3.6

**晶胞参数 unit cell parameters**

描述晶胞几何形状的参数,即为构成晶胞的三个不共面矢量的长度 a、b、c(单位为 Å)及它们之间的夹角 α、β、γ(单位为度)。

3.7

**空间群 space group**

晶体结构所具有的空间对称操作群。空间群共有 230 种不同的类型。

3.8

**X 射线衍射 X-ray diffraction**

X 射线照射在晶体上,晶体中电子云所散射的相干 X 射线在空间的各方向相互叠加,在一定的方向上互相加强而出现干涉极大,这种现象叫做 X 射线衍射。晶体的 X 射线衍射方向取决于晶胞参数、X 射线的波长以及晶体的空间取向。晶体的 X 射线衍射强度与晶体的大小、晶胞内原子种类、数目、位置及 X 射线波长有关。

3.9

**布拉格定律 Bragg's law**

晶体点阵发生 X 射线衍射的条件规律,建立起晶面间距和衍射角之间的数学关系。

3.10

**结构因子 structure factor**

晶体如何发生 X 射线衍射的数学描述,晶胞中所有原子对 X 射线衍射的贡献的向量加和。

4 测定方法原理

4.1 确定晶体点阵

晶体的 X 射线衍射图形的花样,即各衍射点的方向和强度,由晶体内部的周期性结构决定。相关规律由布拉格公式反映:

$$2d \sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$d(hkl)$ ——晶面族的晶面间距(单位为 Å);

$\theta(hkl)$ ——衍射角(单位为度);

$n$ ——衍射级数;

$\lambda$ ——X 射线波长(单位为 Å)。

通过测定单晶的衍射点的衍射角,就能依照式(1)计算出相应晶面间距。对多个衍射点进行相应的计算就可以获得各个方向的晶面间距,进而还原出整个晶体点阵的排列方式。

4.2 解析晶体结构

衍射强度与结构振幅的关系为:

$$I_{hkl} = K(Lp)TA |F_{hkl}|^2 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$I_{hkl}$ ——衍射 hkl 的衍射强度;





- K ——比例因子；
- L ——Lorentz 因子；
- $p$  ——偏振因子；
- T ——温度因子；
- A ——吸收因子；

$|F_{hkl}|$  ——衍射 hkl 的结构振幅。

使用衍射仪测得各个衍射点的衍射强度  $I_{hkl}$ ，利用公式(2)可通过衍射强度计算出相应的结构振幅  $|F_{hkl}|$ 。

结构因子  $F_{hkl}$  与结构振幅  $|F_{hkl}|$  的关系为：

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp[i\varphi_{hkl}] = \sum_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中：

- hkl ——衍射指标；
- $|F_{hkl}|$  ——衍射 hkl 的结构振幅；
- $\varphi_{hkl}$  ——衍射 hkl 的相角；
- $f_j$  ——原子  $j$  的原子散射因子(对占有率不足 100%的原子,需加权处理)；
- $x_j, y_j, z_j$  ——原子  $j$  在晶胞中的分数坐标。

结构因子  $F_{hkl}$  是电子云密度函数  $\rho(xyz)$  的傅立叶变换,即

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_c} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中：

- $\rho(xyz)$  ——晶胞中电子云密度分布,直接反映出晶胞中原子的位置(单位为  $\text{\AA}^{-3}$ )；
- $x, y, z$  ——晶胞中的任一指定位置,以分数坐标表示；
- $V_c$  ——晶胞体积(单位为  $\text{\AA}^3$ )。

由公式(3)及公式(4)可得到结构振幅同电子密度之间的关系：

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_c} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \{|F_{hkl}| \exp(i\varphi_{hkl})\} \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad \dots\dots\dots(5)$$

结构初解得到衍射点 hkl 的相角  $\varphi_{hkl}$ ，可通过公式(5)求得电子云密度函数  $\rho(xyz)$  进行精修,从而获得原子在晶胞中的位置坐标。

### 4.3 判断结构测定的准确程度

晶体结构解析的结果,需使用偏离因子  $R$  和加权偏离因子  $wR$  判断结构测定的准确程度。偏离因子和加权偏离因子是解得结构与实测数据之间的总体误差,它们各有两种计算方法：

$$R = \sum_{hkl} \frac{||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad \text{或} \quad R = \sum_{hkl} \frac{||F_o|^2 - |F_c|^2|}{\sum_{hkl} |F_o|^2} \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (|F_o| - |F_c|)^2}{\sum_{hkl} w (F_o)^2}} \quad \text{或} \quad wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum_{hkl} w (F_o)^4}} \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中：

- $|F_o|$  ——结构振幅的实验测试值；
- $|F_c|$  ——根据结构模型得到的结构振幅的理论计算值；
- $w$  ——权重方案。

在单晶解析中,偏离因子常用(6)左式,记作  $R_1$ ；加权偏离因子常用(7)右式,记作  $wR_2$ 。

## 5 仪器

### 5.1 仪器组成

#### 5.1.1 概述

X 射线单晶衍射仪的组成如图 1 所示,主要包括 X 射线发生装置、测角仪、衍射信号探测装置、冷却系统、设备控制及数据收集处理计算机、低温附件系统(选配)。

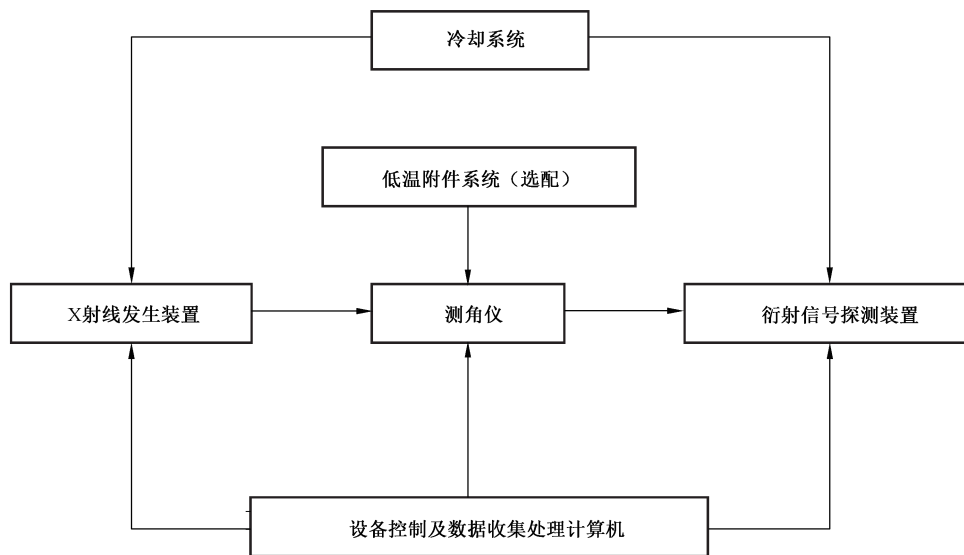


图 1 X 射线单晶衍射仪结构框图

#### 5.1.2 X 射线发生装置

X 射线发生系统由 X 射线管、高压发生器及冷却部件、各种光学器件和保护电路等组成,其作用是发射出稳定的、有足够能量和强度的初级 X 射线。高压发生器向 X 射线管提供高稳定的管电压和管电流, X 射线管目前主要使用的靶材有钨和铜,也有液态金属靶(镓)。准直管、多层膜光学器件(包括单色器或聚焦光镜)、微焦斑技术和旋转阳极靶,均有利于获得高强度具有一定单色性的 X 射线束。

#### 5.1.3 测角仪

测角仪是整个装置的核心部分,衍射仪可分为欧拉(Eulerian)几何体系和卡帕(Kappa)几何体系两大类。通过测角仪的  $\varphi, \lambda, \omega$  三个圆(欧拉几何体系)或  $\varphi, \kappa, \omega$  三个圆(卡帕几何体系)的联合转动,可调节位于测角仪几何机械中心位置上的单晶样品的取向。装于  $2\theta$  圆上的 X 射线探测器用于接收衍射信号。测角仪上装有显微摄像系统,用于晶体对心和拍摄晶体外观图片。

#### 5.1.4 衍射信号探测装置

衍射信号探测装置把入射的 X 射线信号转化为电脉冲值信号,经放大测量后输出结果给计算机,并按规定的格式存储,作为结构测定用的原始数据。探测装置的性能必须具备增益高,动态范围大,读出速度快,信噪比高等特点。目前常用的衍射信号探测装置有电荷耦合器件探测器(charge couple device detector,简称 CCD),成像板探测器(image plate detector,简称 IP 探测器)和互补金属氧化物半导体探测器(complementary metal oxide semiconductor detector,简称 CMOS 面探测器),混合像素阵列探测器(hybrid pixel array detector,简称 HPAD 面探测器)等。

### 5.1.5 冷却系统

冷却系统包括空气冷却装置或循环水冷却装置,用于冷却探测器和 X 射线管。

### 5.1.6 设备控制及数据收集处理计算机

计算机系统通过接口、各种外部设备及应用软件系统来控制各种装置运行,完成衍射数据的收集、数据还原和数据分析,还可进行结构解析计算。

### 5.1.7 低温附件系统(选配)

低温附件系统有液氮低温附件系统和液氦低温附件系统两种类型。低温附件系统用于测试时对单晶样品的冷却,在不引起相变的情况下有利于提高衍射数据的质量。

## 5.2 仪器性能

### 5.2.1 电流电压稳定性

管电流电压变化应小于 $\pm 0.01\%$ 。

### 5.2.2 角度和距离分辨率

测角仪的角度分辨率:

$$\varphi \leq 0.005^\circ$$

$$\omega \leq 0.001 \ 25^\circ$$

$$\theta \leq 0.001 \ 25^\circ$$

$$\kappa \text{ 或 } \chi \leq 0.002 \ 5^\circ$$

探测器到样品距离: 精确度 $\leq 0.1 \text{ mm}$

### 5.2.3 整机测量精度

整机测量精度以仪器出厂标准为准。通常标准晶体晶胞参数的测量偏差为:晶轴长度的标准偏差/晶轴长度 $\leq 0.1\%$ ,晶轴间夹角 $\alpha, \beta, \gamma$ 偏差 $\pm 0.1^\circ$ 以内。晶胞体积标准偏差/晶胞体积 $\leq 0.3\%$ 。

## 5.3 检定或校准

设备在投入使用前,应采用检定或校准等方式,对检测分析结果的准确性或有效性有显著影响的设备,包括用于测量环境条件等辅助测量设备有计划地实施检定或校准,以确认其是否满足检测分析的要求。检定或校准应按有关检定规程、校准规范或校准方法进行。

## 6 样品的准备

利用双目体视显微镜(放大倍数 10 倍~40 倍即可)选择合适的单晶作为试样,在必要时可对样品进行切割。合适的单晶样品应该是:

- 单晶样品应有光泽的表面,锐利的晶棱晶角,其颜色应当均匀,透明度好(除了黑色晶体),不存在裂纹和瑕疵。不应有微小晶粒或粉末附着在表面上。对于混杂生长在岩石中的矿物单晶(及与之类似的高温烧结物),必须仔细分离选用;
- 单晶外观必须满足凸多面体外形,不满足的孪晶可通过切割获取其凸多面体部分;
- 单晶的大小尺寸的选取依不同型号仪器对测试样品的尺寸要求进行选取。单晶的三维尺度的上限通常为 X 射线源的准直管直径,如果单晶过大需切割获取合适大小的晶粒。

## 7 测试步骤

### 7.1 外围设备的启动与单晶仪的开机

7.1.1 开启 UPS 总电源开关(如果配备),开启总电源开关,开启循环水冷却系统。

7.1.2 开启单晶衍射仪,使其正常启动。开启高压发生器,使仪器整体进入预工作状态。根据所使用的 X 射线管的类型和靶材选择合适的工作电压和管电流值(数值选择以仪器说明书为准)。

7.1.3 启动仪器配套计算机上的数据采集系统。监控仪器的运行状态是否良好及进入预数据采集状态。

7.1.4 如果配备低温系统,并且样品需要通过低温提高测量精度,启动冷却单晶样品的低温系统(选配),根据测试需求,选择合适的测试温度。

### 7.2 单晶的装载及晶体对心

7.2.1 根据仪器对晶体大小的要求挑选出尺寸合适的单晶,使用粘合剂(要求不含重原子,如环氧树脂、高真空硅脂、凡士林、专用粘合剂等)将该单晶样品固定于支撑纤维(要求对 X 射线散射微弱,例如硼玻璃纤维、玻璃纤维、空心玻璃纤维、专用有机纤维、loop 环、玻璃封管等)的顶端。将带有晶体的纤维按照仪器说明书要求的方法小心固定在载晶台上。

7.2.2 将装有单晶的载晶台小心安置在测角仪的测角头上。并通过仪器配套的数据采集系统中测角仪控制系统及载晶台调节工具,调整晶体的垂直和水平位置,使晶体的中心处于测角仪中心即显微镜十字线中心位置。

### 7.3 预实验

#### 7.3.1 概述

预实验是通过采集部分衍射数据对单晶进行初步评估。通过对预实验图片的观察和处理,可初步判断晶体的衍射点强弱,空间群的归属及是否存在孪晶现象。预实验还可获得初步的晶胞参数和取向矩阵数据,并以此为基础,进行全面数据收集的策略设计。

#### 7.3.2 预实验的测试

预实验前应先选择合适波长的光源。多数晶体一般采用钼靶光源进行测试,手性晶体测定绝对结构通常采用铜靶测试,如果手性晶体中含有原子序数大于 13 的重原子,也可采用钼靶进行测试。

使用单晶衍射仪安装的特定程序完成若干张衍射图像的测试,程序将自动进行寻峰与指标化衍射点进而决定晶胞参数和取向矩阵。

#### 7.3.3 合格单晶的判断

完美的单晶的指标化率通常能超过 95%,实际测试中很难有完美的单晶,习惯上要求录得衍射峰的指标化率 75%~80%以上,才可能得到比较好的解析结果。

衍射强度应该达到一定的信噪比要求,不同仪器有不同的设计要求。高角度区域的峰强度通常要求至少能识别出个别的衍射点,否则将造成解析困难或数据完全度不高。

#### 7.3.4 策略设计

对于合格的单晶,根据测试需要和晶体特征确定数据收集的策略。通常仪器的控制软件的设置可满足大多数晶体衍射数据的收集。单晶样品测试时晶体与探测器间的距离、扫描步幅、扫描角度、曝光时间、收集数据范围以及扫描方式等均可参照软件建议,按照预实验结果进行合理设置:

- 根据晶体的元素组成、大小以及衍射点的强度确定收集过程的曝光时间,使最终获得足够高的平均衍射强度,并保证中高角度区域有足量可信的数据点;同时为避免较多衍射点数据溢出探测器的检测范围,要保证最强衍射点不能过高;
- 分析预实验的数据,可确定出待测晶体所属的 Laue 群(即忽略反常散射条件下,对空间群进行归类得到的 11 个类别)。通过 Laue 群、晶体中分子的手性、取向矩阵等三方面信息确定最佳的数据收集范围(某些仪器只能选择收集半球或全球数据)。要求最终数据完全度达到合格要求,且冗余值不低于 2 左右。晶体由于对称性的存在使得衍射球中存在大量的等效点,因而根据晶体的对称性确定衍射球中的数据收集范围。根据 Friedel 定律,三斜晶系的晶体收集半球即可,单斜晶系只需略大于 1/4 球的范围,相应地,正交晶系采集 1/8 球范围,对称性越高,独立衍射区越小,理论上所需收集的范围越小;在此基础上,手性空间群通常需要加倍的测试范围。另外,多测一些数据有利于确定晶体的对称性,提高结构数据的精度,甚至帮助确定非中心对称晶体的绝对结构,因而数据收集方案的选择就需要综合考虑各个影响实验指标的因素,才能得到理想的衍射数据;
- 对于需要确定绝对结构的晶体,若含有重原子(原子序数大于 13),用普通方法(即用钼光源)直接测试,也能有较高的成功率确定出绝对结构;如不含重原子,则需要选用铜光源,且根据仪器性能适当提高数据冗余度;
- 根据晶胞大小和衍射点的密集程度,设置合适的扫描步幅和探测器距离(某些仪器该距离固定无需调整)。在实际测试过程中如发现衍射点过于密集,可考虑增大工作距离、缩短扫描步幅。但工作距离太大会降低衍射点强度,在实际测试中要综合考虑工作距离的设定。

## 7.4 数据收集

根据预实验所确定的策略进行数据收集。

GB/T 6379.2—2004 第 2 部分中规定的确定标准测量方法重复性与再现性的各项原则方法适用于本节。

测试过程中随时跟踪数据的指标化率是否发生突发的异常,以确保晶体没发生移动等异常情况。

数据还原通常在数据收集的末尾进行,仪器提供的配套程序可对每个衍射点的原始数据进行处理形成一个带有衍射指标  $hkl$ 、衍射强度  $F_o^2$  值及标准不确定度  $\sigma(F_o^2)$  等数据的文件。

晶体在测试过程中因晶体的大小、形状以及吸收效应不同等因素导致不同方向的衍射会因路径长度不同而引起透过率的不同。因此需要进行吸收校正。吸收校正采用仪器配套的程序进行,吸收校正的方法有数值吸收校正、基于  $\varphi$ -扫描的经验吸收校正、多次扫描吸收校正等,应按实际需要选择适当的吸收校正方法获得合适的吸收校正参数。

数据收集完成或者结构解析完成之后,少数晶体的准确的晶胞参数会出现与预实验结果不一致的情况,通常伴随着晶系的改变。这种情况下应该重新检视测试策略,如预实验中错误的确定了空间群的类别,应按照实际的空间群,继续收集数据,以补足缺少的数据。

## 7.5 测试后仪器的检查

不需每次测试完成后都对仪器进行检查和维护,但每隔 3 至 6 个月需对仪器进行一次维护和测量精度检查。

# 8 结构解析

## 8.1 结构的初解

通过晶胞参数、数据中的消光特征、等效点等判断晶格类型、寻找最高对称性、确定出正确的空间群,

然后使用 Patterson 函数法、直接法、charge flipping 等方法求得晶胞独立区内全部或部分原子坐标。

## 8.2 结构的精修

结合待测物质的已知信息,把差分电荷密度图中各个电子云峰值指认成合适的原子。通常较高的电子云峰值表明有较重的原子需要指定,但原子存在较大的热运动时会使电子云峰值相对变小,因此需结合待测物质的结构特征作出合理的推测。

把所得结构模型作为输入文件,使用基于  $F^2$  的 Fourier 合成或差值 Fourier 合成及最小二乘修正方法进行精修。精修过程将调整各个原子的位置和热椭圆参数,使得结构模型更符合实测数据。

精修结果中如果找到新的电子云峰值,继续指认为合适的原子。再把新的结构模型作为输入文件再次进行精修。

如此反复精修调整,找到全部非氢原子,并在适当的时候添加各向异性参数和氢原子。最终各原子在精修过程中的移动值收敛至趋于零,从而获取它们的精确坐标。

## 8.3 无序解析

很多晶体中存在无序结构,即晶体中的重复单元中的原子及其位置并非完全一致,其局部结构有两种或更多的随机出现的相异的原子排列方式。无序分为两种情况,一种是置换无序;另一种是静态或动态位置无序。置换无序通常是相似物质共结晶,结构中局部有不同的原子或基团,这种无序通常会造成最终的分子式中某些原子的个数并非整数简比,而是一个混合物的平均分子式;静态位置无序通常是相同物质在局部存在不同的构象,例如球形基团的旋转无序、链状基团的扭转摆动无序等等;动态位置无序主要是结晶溶剂的无序。

晶体中的无序结构需在解析中分别指认,多数情况应同时确保无序的各部分的占比总和为 100% (某些非整比化合物或溶剂无序等特殊情况有可能导致总和小于 100%)。

某些溶剂分子无序(有时也包括抗衡离子无序)太过严重,无法准确拆分出与数据相符的各个无序片段,可采用将无序部分的数据从整体数据中扣除的方法(如采用 squeeze 的方法)。如果采用这种方法,最终获得的分子式和晶体密度等数据需作出合理的修正,以补足被忽略的溶剂分子的质量。

## 8.4 孪晶解析

简单的孪晶可通过显微镜观察剔除,或者用切割的方法获取其单晶部分。使用偏光显微镜可更清楚地分辨孪晶。但某些孪晶物质的孪晶外观与单晶一样,而内部为两种孪晶方向穿插混杂,此类孪晶无法通过切割的办法分拆,只能通过数据分拆的方法。孪晶分为以下四种类型:缺面孪晶、膺缺面孪晶、交错缺面孪晶和非缺面孪晶。实际解析中针对不同类型选择合适的方法对衍射点进行分拆,以获得各组分的晶畴取向和贡献比例。

# 9 结果报告

## 9.1 基本信息

结果报告中可包括:委托单位信息、样品信息、仪器设备信息、环境条件、制样方法、检测方法(依据标准)、检测结果、检测人、校核人、批准人、检测日期等。必要和可行时可给出定量分析方法和结果的评价信息。

## 9.2 结构报告文件

### 9.2.1 概述

结构分析的数据和结果应按照国际晶体学联合会(International Union of Crystallography,简称 IU-

Cr)的统一规则制成结果报告(CIF文件, Crystallographic Information File/Framework, 晶体信息文件)。这个报告文件应包含综合数据如仪器性能参数、测试条件参数、样品描述、晶体的基本结构参数、解析方法和解析结果的各个判定指标等,也应包含具体结构信息数据如原子的分数坐标、占有率及温度因子,键长-键角-扭角等。该数据报告文件可直接被各类相关软件、数据库读取,也可由国际晶体学联合会提供的 CheckCIF 检查数据的完整性与合理性。

为保证结构检测的精确性和稳定性,结果报告要求通过 CheckCIF 检查,测定结果应没有不可解释的 A 类警告,尽量没有不可解释的 B 类警告。该检查所涉及的一系列指标可以间接地综合判定仪器测角的精度、四圆(或三圆)轨道的精度、检测器的精度、积分精度等四个方面的数据精度。

9.2 节带 \* 号的指标适用于较完美的单晶(没有或很少无序,没有或很少杂峰,衍射斑较圆而清晰),如果实测晶体因品质原因达不到这些指标,需更换质量更好的单晶(或者重新结晶获得更好单晶)进行测试。个别样品反复重结晶、优化结晶条件都无法达到标准,测得的相对最佳数据也可作为该样品的合理结果。

### 9.2.2 数据有效性和自治性检查

可通过以下指标检查数据有效性和自治性:

- 指标化率\*。通常指标化率高于 80% 的数据有利于解析出合格的结构,否则杂峰太强会干扰正常衍射数据;
- 分辨率:以仪器说明书的要求为准,通常钼靶不低于 0.80 Å;
- 数据完全度。钼靶数据要求  $2\theta \leq 52^\circ$  范围内,最终数据完全度应高于 99%,铜靶要求 0.83 Å 范围内,数据完全度应高于 95%。数据完全度不足可通过继续测试补足数据达到;
- 最后一个壳层有效观测点(可观测点  $I \geq 2\alpha(I)$ )所占的比例在 35% 以上;
- 等效点的等效性\*:  $R_{int}$  通常应小于 10%;
- $R_{\sigma}$  值\* 为衍射数据的背景强度  $\sigma(F_o^2)$  之和与峰强度值之和的比值,它是衍射数据整体质量的一种反映。如果  $R_{\sigma}$  大于 0.1,则可能是数据太弱,也可能是衍射数据的处理有错。改善方法:选用质量好、较大的晶体重新收集衍射数据;
- 相关描述准确,包括仪器型号、测试波长、测试温度、以及晶体尺寸、颜色、外形等。

### 9.2.3 解析模型合理性检查

可通过以下指标检查解析模型的合理性:

- 偏离因子  $R_1$ \* 和加权偏离因子  $wR_2$ \* 是推导出的结构与实测数据之间的总体误差。一般要求:  
 $R_1 \leq 0.10, wR_2 \leq 0.25$ ;
- 最大移动/标准偏差( $\Delta/\sigma$ )值需接近于 0,通常最高不能超过 0.01。若最大移动值过大,可通过反复精修达到合格,对于精修无法收敛的移动可通过添加限制或阻尼促使收敛;
- GOOF 值\*,也叫拟合度 S (goodness-of-fit)。基于  $F_o^2$  精修时,如果权重方案合适、结构正确, S 值应该接近于 1.0,如果 S 值超出  $1.0 \pm 0.2$ ,可以采用更加合理的权重方案加以改善;
- 残余电子云密度\* 通常应  $\leq 2.0 e \text{ \AA}^{-3}$ 。距重原子较近的峰和谷( $\leq 1.2 \text{ \AA}$ ),允许更大的值( $\pm 0.1Z$ )。用拆分无序原子的方法可以降低一些残余电子云密度;
- 原子非正定、无序、热运动异常:用拆分无序原子的方法可以解决一些不合理的原子位置和热运动。在解析模型正确的前提下,可以用限制参数的方法降低原子的各向异性、限定相邻原子的相对运动方向和大小;
- 测定非中心对称晶体的绝对结构时,可用 Flack 参数\* 确定非中心对称晶体的绝对结构。有比较重的原子(原子序数大于 13)时,Flack 参数等于或接近于 0(偏差一般应不大于 0.05)表明此绝对结构是正确的;相反,Flack 参数等于或接近于 1 表示此绝对结构是错误的,其倒反结构才

是正确的,此时应反转结构,再次精修。无重原子晶体的绝对结构应使用铜靶测试,其 Flack 参数的精度的要求可大幅放宽,通常要求 Flack 参数的测得值  $a \pm b$  ( $b$  为偏差值)满足  $|a| \leq 0.2$ ,且区间  $[a-b, a+b]$  应包含或靠近 0,且不包含 0.5。还可用 Hooft 参数确定绝对结构,在无重原子的晶体中应用较广,该参数通常应该接近于 0。当采用  $\eta$  参数法确定绝对结构时,精修到 +1 时绝对结构正确;

——晶体中各原子均有合理的编号。

#### 9.2.4 解析模型与化学常识符合程度检查

可通过以下指标检查解析模型与化学常识符合程度:

——分子式准确,所得结构中各原子结合方式合理,正负离子的电荷平衡,金属种类正确,无违反化学原理的加氢。

——化学键键长、键角合理。(C—C 单键  $1.50 \pm 0.05 \text{ \AA}$ , 双键  $1.34 \pm 0.05 \text{ \AA}$ , 叁键  $1.20 \pm 0.05 \text{ \AA}$ , 芳香环  $1.40 \pm 0.05 \text{ \AA}$ , C—N 单键  $1.47 \sim 1.50 \text{ \AA}$ , C—O 单键  $1.42 \sim 1.46 \text{ \AA}$ , C—F 键  $1.32 \sim 1.43 \text{ \AA}$ , C—Cl 键  $1.72 \sim 1.85 \text{ \AA}$ , C—Br 键  $1.87 \sim 1.96 \text{ \AA}$  等)。在解析模型正确的前提下,如果仍有不合理的键长键角,可以用限制参数的方法限定相邻原子的相对位置关系。

——不成键原子间的相互位置关系合理。例如不同分子间距符合范氏距离,共轭体系各原子具有良好的共面性,具氢键各原子间距和方向合理。在解析模型正确的前提下,如果仍有不合理的原子间位置关系,可以用限制参数的方法限定相关原子的相对位置关系。

——原子热运动振幅的相关性合理,即成键原子间键轴方向上的热运动振幅应该相当,共轭面各原子的热运动振幅和方向应该协同。在解析模型正确的前提下,如果仍有不合理的相对振幅,可以用限制参数的方法限定相邻原子的相对热运动振幅。

#### 9.2.5 解析过程中人为因素的控制

以下两个方面相关的人为因素应尽可能降低:

——忽略部分数据。在解析过程中,可根据需要忽略一定角度范围、信/噪比、或特定衍射指标的衍射点。在偏离因子符合要求情况下,通过特定命令(如 OMIT)删除或忽略衍射点的数目应尽量少;

——精修过程中,对于数据质量较差的结构,可人为地加入一些限制参数,限定相邻原子间的位置关系和热运动振幅。在解析结果与化学常识相符的前提下,限制参数的数目应尽量少。

### 9.3 分析结果的保存和表述

9.3.1 需要时(或必要时)可以将 CIF 文件中的数据表格和文字翻译成中文,并按照一定规范整理编排。中文版或英文版,电子版或纸质版的报告都需归类保存。

9.3.2 需要时(或必要时)可以使用适当的晶体学软件读取 CIF 报告中的数据,画出必要的分子结构图、晶胞堆积图、配位多面体图、超分子组装图等。

## 10 安全注意事项

### 10.1 辐射安全

10.1.1 单晶 X 射线衍射仪为射线装置,X 射线是一种电离辐射,会危害人体健康,在仪器显著位置应贴有辐射警告标志。使用该设备的人员应进行上机前安全培训,并按放射工作的有关安全条例定期检查辐射造成的影响。使用单晶 X 射线衍射仪时应遵守相关法律法规及使用单位的相关制度和仪器供应商的申明,而且测量时应严格执行 GB 18871—2002 中有关环境与个人的安全防护规定。



10.1.2 单晶 X 射线衍射仪应装有 X 射线防护罩,通常具备防护门被误开时 X 射线发生器自动断电的功能,使用仪器时应确认防护罩完整密闭。应定期检查仪器各个方位的辐射值,确保开机状态下 X 射线散射剂量低于安全标准。

## 10.2 水电安全

10.2.1 所有冷却水管的连接处必须坚固可靠。

10.2.2 应遵守大功率实验设备安全用电规范。为防止 X 射线管高压发生器的电击,仪器的接地电阻应小于 10 欧姆或遵从仪器制造商规定,并接触良好,高压电缆插头必须保证干净和干燥。如仪器昼夜连续运行,则仪器室内必须安装对室温敏感的控制装置,一旦室温超过预定的警戒线,该装置能自动切断仪器供电电源。供电电源应安装一种当外界供电突然中断后又恢复供电时,须人工重新启动,才能接通电源的一类开关。

## 10.3 其他安全事项

10.3.1 做低温衍射时,液氮常用作冷却剂,使用时应严格遵守操作规程,避免液氮冻伤。房间宜保持通风,如果在封闭房间内存放、使用液氮,需要对室内氧气浓度进行监控,避免窒息。

10.3.2 衍射仪的探测器和 X 射线光管多安装有铍窗,铍是剧毒物质,应避免直接接触。

10.3.3 本标准未提出使用此标准过程中会碰到的所有安全问题,使用人有责任在使用本标准前,作好一切必要的安全准备。



参 考 文 献

- [1] 国际晶体学联合会(IUCr).International Tables for Crystallography 丛书.施普林格出版社.
  - [2] 陈小明,蔡继文.单晶结构分析原理与实践(第二版).科学出版社.2011
  - [3] 周公度,郭可信,李根培,王颖霞.晶体和准晶体的衍射(第二版).北京大学出版社.2013
  - [4] Peter Müller, Regine Herbst-Irmer, Anthony L. Spek, Thomas R. Schneider, Michael R. Sawaya.Crystal Structure Refinement—A Crystallographer’s Guide to SHELXL.牛津大学出版社.2006
- 

