

文件编号：Q/WU FLHA19090026R020

版本号：V3.0

受控状态：

分发号：

物质科学公共实验平台

质量管理文件

单晶 X 射线衍射仪 标准操作规程

2022 年 11 月 18 日发布

年 月 日实施

物质科学公共实验平台 发布

物质科学公共实验平台

目录

| | |
|---|----|
| 一、 目的..... | 5 |
| 二、 范围..... | 5 |
| 三、 职责..... | 5 |
| 四、 X射线衍射实验室安全管理规范..... | 5 |
| 五、 X射线衍射设备管理规范..... | 6 |
| 5.1 单晶 X射线衍射仪 Bruker D8 Venture 使用制度..... | 6 |
| 5.2 预约制度..... | 7 |
| 5.3 培训考核制度..... | 8 |
| 5.4 仪器故障报告..... | 9 |
| 5.5 仪器设备介绍..... | 9 |
| 5.6 样品要求..... | 10 |
| 六、 单晶 X射线衍射仪操作流程..... | 11 |
| 6.1 实验前准备..... | 11 |
| 6.2 单晶挑选与对心..... | 14 |
| 6.3 晶体筛选与晶胞确定..... | 15 |
| 6.4 计算收集策略与完整数据收集..... | 20 |
| 6.5 数据还原处理..... | 25 |
| 6.6 结束实验..... | 31 |
| 七、 延伸阅读..... | 32 |
| 7.1 X射线单晶衍射仪 - 光源的选择..... | 32 |
| 附录：单晶测试信息表及填写说明..... | 33 |

一、目的

建立单晶 X 射线衍射仪 Bruker D8 Venture 标准使用操作规程，使其被正确、规范地使用。

二、范围

本规程适用于所有使用单晶 X 射线衍射仪 Bruker D8 Venture 的用户。

三、职责

- 3.1. 用户：严格按本程序操作，发现异常情况及时汇报实验室技术员。
- 3.2. 实验室技术员：确保操作人员经过相关培训，通过考核，并按本规程进行操作。

四、X 射线衍射实验室安全管理规范

- 4.1. 进入实验室的所有师生应熟悉消防安全基本知识、化学危险品安全知识、用电/用水/用气常识。
- 4.2. 严格遵守 X 射线衍射实验室的各项安全管理规范，注意警示标识。
- 4.3. 实验室仪器需经培训考核后方可操作，并严格遵守仪器常规操作流程进行实验，未经考核者严禁使用；严禁未经允许进行非 SOP 中规定的其他操作，或擅自修改仪器、使用非指定部件，或在拆下安全装置的情况下操作仪器。
- 4.4. 严禁在 X 射线衍射仪操控电脑主机上使用 USB 拷贝数据，严禁私自接入网络。
- 4.5. 用户上机实验必须严格按照操作规程进行，实验室技术员应经常巡视，及时纠正违规操作，消除安全隐患；实验做完后整理好实验相关区域并做好实验记录。
- 4.6. 样品制备、装送样品时必须戴手套，禁止直接用手触摸样品台及样品架。为防止交叉污染，严禁戴手套操作鼠标、键盘，同时严禁戴手套开关门。

-
- 4.7. 保持实验工作区域整洁，相关工具放置在指定位置；严禁摆放与实验无关的个人物品，严禁在实验室饮食与抽烟。
 - 4.8. 严格遵守学校规章制度，有毒废物、试剂、器皿、利器等分类回收。
 - 4.9. 实验室人员离开前必须认真检查实验室的电是否关闭，离开时随手关门。
 - 4.10. 仪器操作过程中出现设备故障、异响、异味、冒烟等异常现象时，请第一时间联系实验室技术员，不得擅自修理设备。
 - 4.11. **夜间 22:00 以后测试，必须两人以上**；因违规操作或其他失误造成安全事故，相关责任人将受到通报批评及相应处罚。

五、X 射线衍射设备管理规范

5.1 单晶 X 射线衍射仪 Bruker D8 Venture 使用制度

该仪器遵从学校“科研设施与公共仪器中心”对大型仪器设备实行的管理办法和“集中投入、统一管理、开放公用、资源共享”的建设原则，面向校内所有教学、科研单位开放使用；根据使用机时适当收取费用；并在保障校内使用的同时，面向社会开放。

Bruker D8 Venture 单晶 X 射线衍射仪(以下简称 SC-XRD)使用方案分为五类：

(1) 培训测试：用户提出培训申请，技术员安排培训。培训时需用户准备样品并制样，培训内容包括：实验室规章制度说明、SC-XRD 基本原理、硬件构造及各部分功能、常规样品制样、体视显微镜的使用流程、仪器的标准操作流程、控制软件(APEX4)操作、数据处理及测试注意事项。该过程中用户在技术员指导下进行仪器操作并进行数据处理。

(2) 自主测试-初级：用户独立制样、装样；独立操作 SC-XRD 进行常规数据采集（确定晶胞及全套数据采集），并进行数据处理及上传。

(3) 自主测试-中级：用户独立制样、装样；独立操作 SC-XRD 进行特定应用的数据采集（变温数据的采集、绝对构型的测定），并进行数据处理及上传。

(4) 自主测试-高级：用户独立制样、装样；独立操作 SC-XRD 进行复杂数据采集（确定晶向及特定晶面的数据采集、单晶的 Cu/Mo 靶二维粉末衍射数据的采集），并进行数据处理及上传。

(5) 送样测试：用户预约时提供样品信息及测试要求；用户负责制样，技术员操作仪器并做基本数据处理；

该仪器的使用实行预约制度，请使用者根据样品的测试要求在学校“大型仪器共享管理

系统” (以下简称大仪共享) 进行预约, 并按照规定要求登记预约信息。

5.2 预约制度

为充分利用仪器效能、服务全校科研工作, 根据测试内容与时间的不同, X 射线衍射实验室制定了 SC-XRD 7*24 小时预约制度。根据预约制度可登陆大仪共享网站建议提前 1 天预约机时, 当然, 设备刚好可约, 用户也可适时预约即使, 包括周末; 寒暑假及国庆、春节假期至少提前 2 天预约机时。

请严格遵守预约时间使用仪器, 以免浪费机时。如需调换时间段, 在技术员同意下可与其他使用者协商。因故不能在预约时间内测试者, 请提前 2 小时取消预约并通知技术员。如无故不遵预约时间, 将被取消一个月的预约资格。

物质科学公共实验平台

| 预约时段 | | 预约时间/每人 | 测试内容 |
|-------------------|----------------|------------------------|------------|
| 工作时间 (周一至周五) | 09:00 至 17:30 | 每人次可预约机时 ≥ 30 min | 自主测试, 送样测试 |
| 非工作时间 (周一至周五) | 18:30 至次日 8:00 | 每人次可预约机时 ≥ 30 min | 自主测试 |
| 非工作时间 (周末及节假日) | 09:00 至次日 8:00 | 每人次可预约机时 ≥ 30 min | 自主测试 |

- (1) 校内使用者须经过技术员的实验操作培训, 考核合格后方可上机使用;
- (2) 实验开始时务必在实验记录本上登记, 结束时如实记录仪器状态;
- (3) 严禁擅自处理、拆卸、调整仪器主要部件。使用期间如仪器出现故障, 使用者须及时通知技术员, 以便尽快维修或报修, 隐瞒不报者将被追究责任, 加重处理;
- (4) 因人为原因造成仪器故障 (如硬件损坏), 其导师课题组须承担维修费用;
- (5) 不可擅自做除培训操作之外的测试, 如有需求请务必联系技术员;
- (6) SC-XRD 数据不允许在仪器电脑中删改, 尤其不允许用 U 盘与移动硬盘直接拷贝。**测试数据已实时自动同步到 storage 系统, 使用者应根据要求下载原始数据至本地电脑, 以保存并做数据处理;** 实验数据在本实验室电脑中保留 2 个月 (暂定, 根据情况若硬盘允许数据保存时间延长)。
- (7) 使用者应保持实验区域的卫生清洁, 测试完毕请及时带走样品, 本实验室不负责保管样品。使用者若违犯以上条例, 将酌情给予警告、通报批评、罚款及取消使用资格等惩罚措施。

5.3 培训考核制度

校内教师、研究生均可提出预约申请, 由技术员安排时间进行培训, 培训分为三部分:

第一部分: 由实验室负责人或仪器负责人介绍实验室规章制度、安全管理规范、仪器设备原理、基本硬件知识。

第二部分: 上机培训, 内容包含: 样品送样及制样、仪器标准操作规程 (自主测试-初、中、高级 SOP)、相应数据处理。

第三部分: 上机培训结束后, 培训者需在一周内进行至少两次自主上机预约, 在仪器负责人的监督下进行独立操作。

实验室技术员认为培训者达到相应级别的独立操作水平后, 给予培训者授权在相应级别所允许的可操作实验范围内独立使用仪器。如果在各级别因为人为操作错误导致仪器故障者, 除按要求承担维修费用之外, 给予降级重考惩罚、培训费翻倍。

注意：培训中的第一部分和第二部分需要用户在一周内完成(特殊情况除外)，否则需要重新进行培训；培训通过后用户需保证每两个月至少1次的自主上机测试，若超过该时间需要重新联系仪器负责人监督考核，否则将无法预约该仪器设备。

对接受培训人员的核心要求：

(1) 熟悉 SC-XRD 原理、构造及各部分的功能，严格遵守仪器部件的注意事项，在突然停电时能及时处理仪器并上报，关注仪器各部件有无异常；

(2) 熟练掌握 SC-XRD 以及数据格式转换系统，严格按照标准操作规程操作，防止因人为操作不当造成仪器故障，特别是因为样品架放置不到位的而发生卡样品（此种情况属人为事故，所属课题组须承担维修费用），认真做好 SC-XRD 的使用及故障记录。

5.4 仪器故障报告

(1) 仪器使用过程中，仪器出现故障及错误提示信息时：应即时通知技术员；

(2) 请在第一时间将故障及错误提示信息截屏，并保存在桌面“Error Report”文件夹，截屏文件命名请按照“导师名-用户名-样品名-故障时间(具体到分钟)”；在《仪器设备使用记录本》的备注栏做简单说明。

5.5 仪器设备介绍

仪器型号： Bruker D8 Venture

产地： 德国

基本信息： 单晶 XRD 主机(包括光源、光学系统、检测器)及液氮冷却系统，

仪器主要技术参数：

Bruker D8 Venture 单晶 X 射线衍射仪（简称 SC-XRD）使用高强度的钻石-Cu/Mo 混合技术的双微焦斑 X 射线光源（双光源可自动切换）；采用 PHOTON III 电荷积分像素阵列探测器能覆盖广波长范围的最高检测、没有电荷共享噪音、极低的视差噪音快速有效数据收集且数据质量佳、无计数频率饱和。

Ius DIAMOND Cu （钻石靶）

Ius DIAMOND Mo （钻石靶）

Phonton III 电荷积分探测器： $10 \times 14 \text{ cm}^2$

Kappa 四轴测角仪， ϕ 360° 旋转步长 $\leq 0.02^\circ$ 、 $\omega/2\theta$ 步长 $\leq 0.002^\circ$ 、
角度重现性 $\pm 0.0001^\circ$

液氮低温系统： 型号：Oxford Cryo 800；温度范围： 100K-500K ；

放置地点： 西湖大学云栖校区 4 号楼 112 X 射线衍射实验室

Bruker D8 Advance 多晶 X 射线衍射仪主要组成部分如下，如图 6-1 所示：

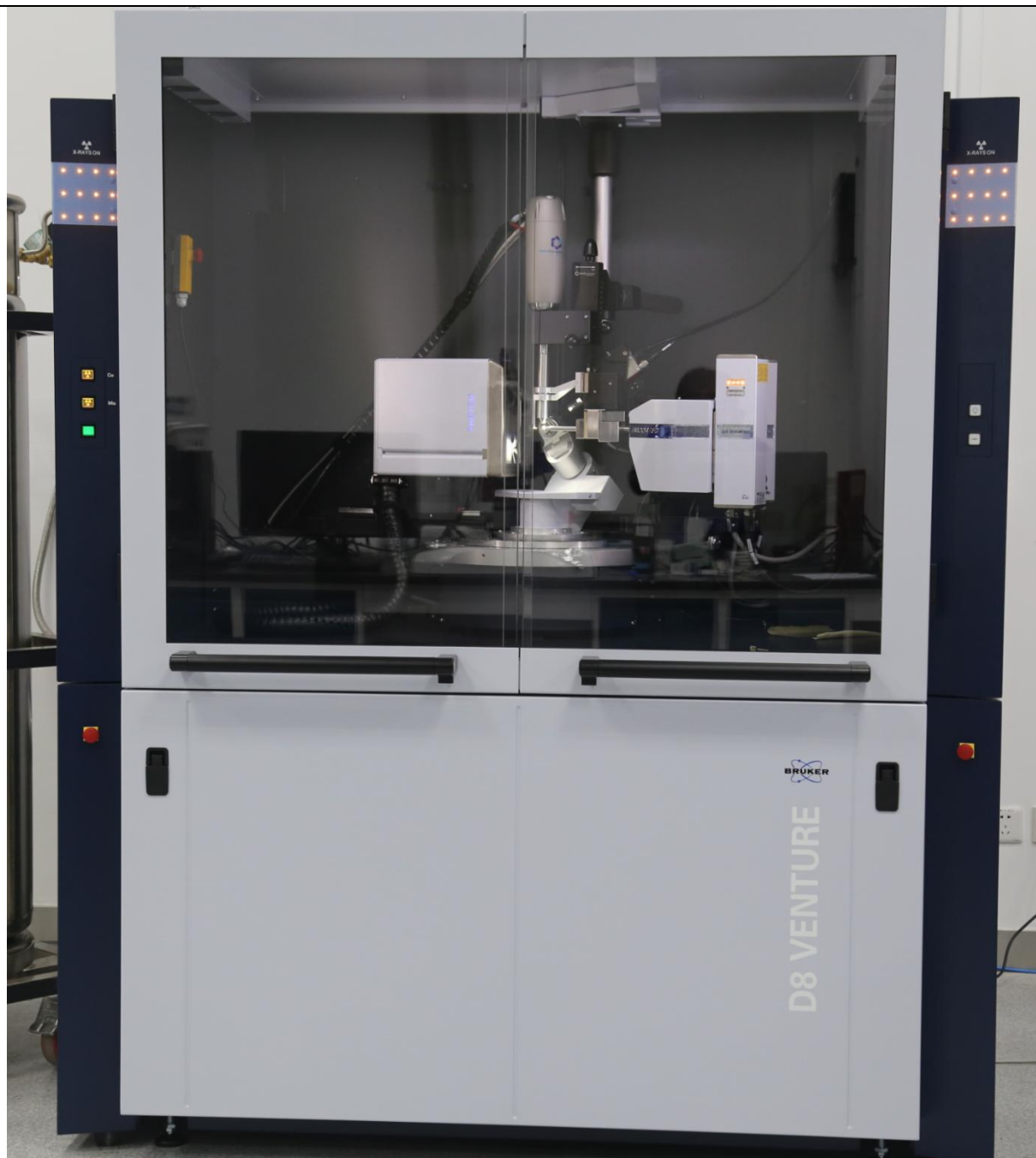


Figure 1. Bruker D8 Advance 多晶 X 射线衍射仪系统图示

5.6 样品要求

- (1) 不测试含有毒性、腐蚀性母液样品；
- (2) 提交样品时需随样品提交单晶测试信息表
- (3) 单晶样品需放置在母液中密封好；
- (4) 易变质样品需提前与 XRD 技术员联系，预约测试时间；
- (5) 请注明样品保存条件，如常规、冷冻、干燥、冷藏、避光等。

六、单晶 X 射线衍射仪操作流程

6.1 实验前准备

检查仪器状态

除高熔点样品（如陶瓷，无机盐等）外，出于避免原子震动，获得更高角度的衍射数据，以及减少辐照损伤的考虑，所有的单晶最好都要在低温下测试。因此测试前，测试者应仔细检查低温系统的工作状态。本仪器配置了 Oxford Cryosystem 变温系统，其变温范围为 100–500K，温控可以由本身的控制系统或 Cryo/BIS (Bruker Instrumentation System) /APEX4 软件来控制。该系统通过向样品不断吹送特定温度的氮气来实现变温。为了防止测试过程中冰环的出现，空气压缩机通过吹入干燥空气，将低温氮气与外界相隔绝。我们推荐低温测试温度为 100K。

实验前实验者需要检查

- (1) 小液氮罐被连接到试验系统中，并且其中有足够整个实验测试的液氮，一般需要小罐中液氮液位超过 40%；否则，建议往小液氮罐中充满液氮(见第二步)，再继续测试；
- (2) Oxford Cryostream 系统中的液氮罐会从旁边的大液氮罐中自动填充液氮，检查低温系统中小液氮罐中的液氮存量，正常情况下这个值应该在 20%–80%之间（Figure 2b, 第一行数值）。当它的值低于 20%时，需打开大液氮罐的液体阀门(Figure 3)，软件控制系统将自动启动充液氮程序，往小液氮罐中输送液氮至 80%时，软件自动停在充液氮。



(a)



(b)

Figure 2. Oxford Cryostream 控制面板



Figure 3. 大液氮罐的液体阀门

(3) 实验者应确认没有其他的数据采集正在进行：实验者可以检查 Bis 系统，如无测试正在进行，estimated completion time 处应显示为 done。

打开软件

(1) 正常情况下 BIS 系统应处于开启状态，如其处于关闭状态，双击桌面上 BIS 图标打开它。



Figure 4. BIS 图标

(2) 最小化其他正在打开的 Apex4 会话，并开启一个新会话窗口，本系统中账号和密码均为 guest。

(3) 点击 instrument, connect。连接到 BIS

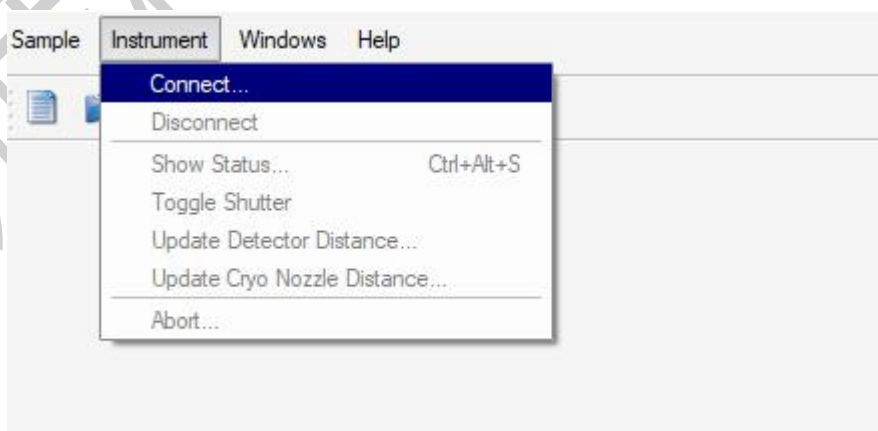


Figure 5. 连接到 BIS

(4) 选择 new sample，开始一个新项目，注意新项目保存文件夹应为使用者自己的文件夹（路径为：D://Frames/实验室文件夹/个人文件夹），不可使用默认文件夹（Figure 4）。此

外，项目名称中不可包含除下划线以外的任何特殊符号，化合物名称与数据文件夹只能使用英文字母与数字，不能包含空格。

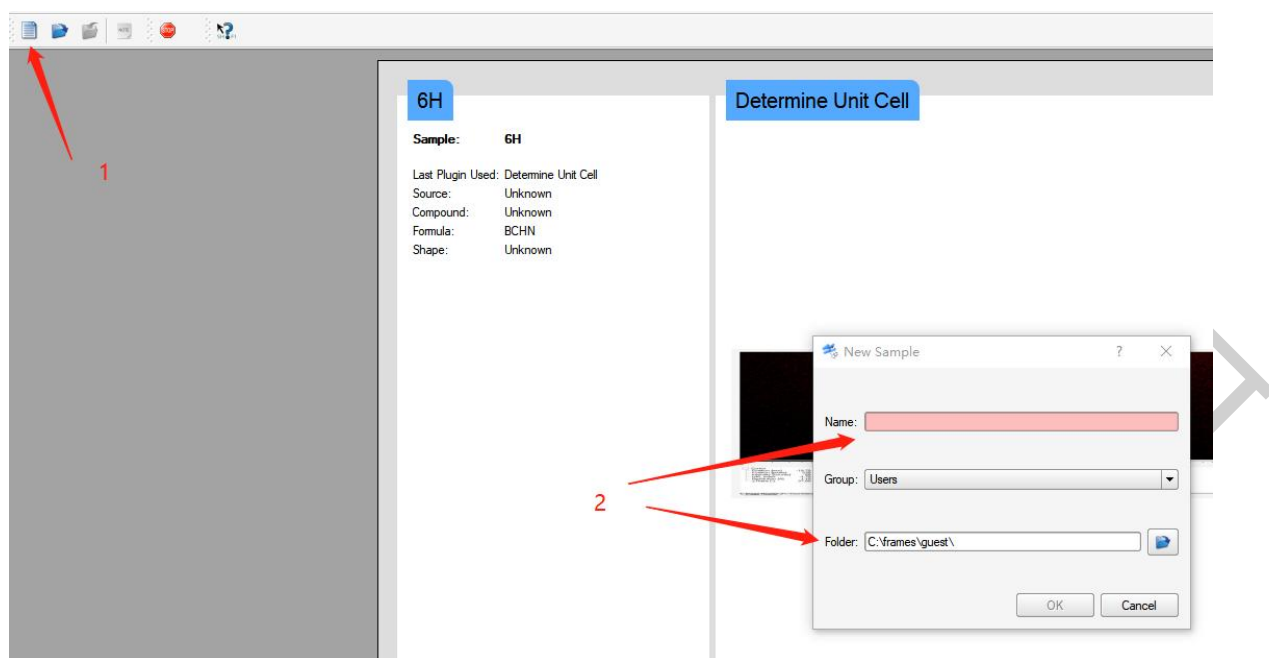


Figure 6. 新建项目

(5) 如果有必要，调整到合适的测试温度。首先在左侧 Collect 选项卡中点击 run experiment。然后点击列表中第一行的 operation 列，选择 thermostat，输入目标温度（注意此处单位为 K），将 rate 设为 360K/h，点击执行按钮。如非温度敏感样品，使用者在降温过程中即可开始晶体挑选和晶胞测量等实验，等温度降至设定温度后再开始正式测量即可。

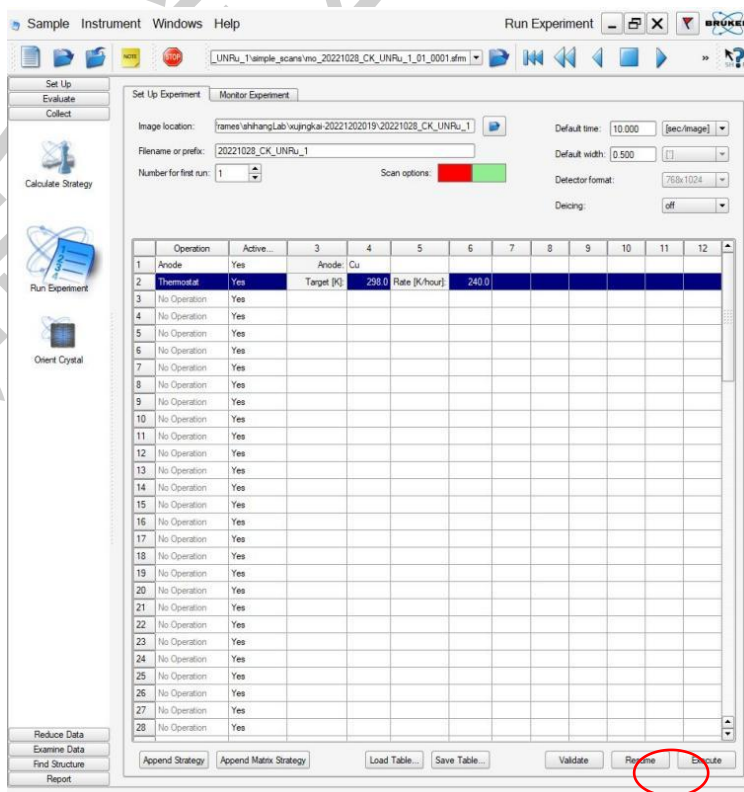


Figure 7. 调整测试温度

6.2 单晶挑选与对心

(1) 对于不包含母液的样品，测试者应取出微量样品并放置在载玻片上，而后在其上滴入适量的挑晶体用油，使用针等工具将其在油中拨散，以防止多个晶体的粘连。而后在显微镜下仔细寻找高质量的单晶，一般而言较好的单晶应该是 clear 且 uniform 的。在这里我们推荐即便是较大的晶体，使用者也应该用较高倍数的显微镜进行观察，已避免低倍显微镜下无法注意到的裂纹或孪晶。此外应尽量避免单晶上有其他杂质乃至碎小单晶附着，如遇到该情况，测试者应将单晶用针在干净的油里反复拨洗，直至完全干净 (Figure 8)。



Figure 8. 单晶挑选结果

对于 Mo 靶而言，理想的晶体大小应该为在所有尺度上都在 0.2mm-0.55mm 之间 (X 射线光斑的大小为 0.8mm)，晶体的最小尺寸并没有严格限定，主要取决于其本身的衍射强度。对于有着高 X 射线吸收的晶体，确保 x 射线的最小透过率在 10-20%。如果没有合适尺寸的晶体，测试者可以尝试用刀片将大晶体，或晶体簇进行切割。

(2) 在 set up 大选项卡下选择 “center crystal” 中的 “mount”，此时测角器会旋转到一个适合安装 loop 基座的角度及探测器距离，此时装上附有单晶的 loop，此时晶体的实时图像会被显示在屏幕上，然后点击右下角的 “center”。然后按一下衍射仪上的开门按钮，晶体对中用工具旋转测角仪上的旋钮，使晶体位于屏幕的中心位置。然后点击 spin phi 180 和 spin phi 90，如果晶体离开了 x 光的照射范围，用工具旋转测角仪上的旋钮，使晶体位于屏幕中心。反复几次，直至无论如何转动，晶体始终在 x 射线的照射下。如果图片太暗看不清晶体的位置，可以尝试将一张白纸放在晶体与探测器之间，如果晶体的显示非常模糊，一般情况下是因为摄像头焦距不对引起，可调整左侧的旋钮来实现调焦。对于形状比较奇怪的晶体，尽量将晶体的质心调整至中心。对于长针状晶体，尝试将其沿着底座的轴向放置。注意：用晶体对中工具调整旋钮时，不要将旋钮调头，使其螺纹与螺丝脱钩。因此在调整旋钮过程中，一边看 video，一边调整旋钮；如果调了很久的旋钮，都无法在 video 中观察到晶体，则反向调节旋钮。

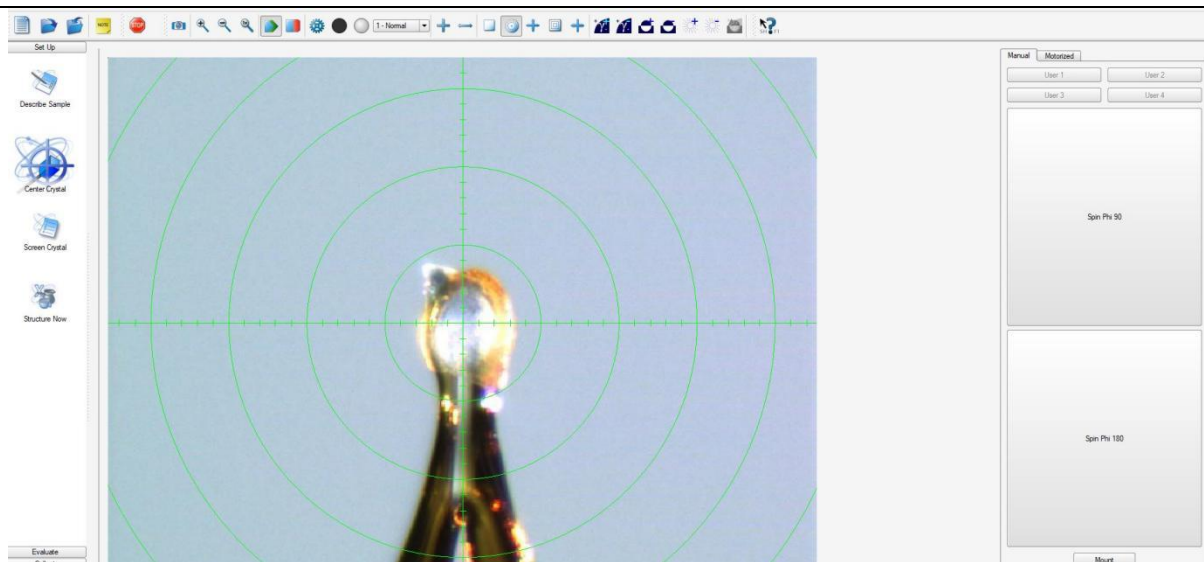


Figure 9. 晶体对心

6.3 晶体筛选与晶胞确定

(1) 在 screen crystal 选项卡下，选择 Mo 靶，将 scan range 和 image width 改为 1° ，exposure time 改为 5s/image，distance 调为 40mm，收集一张图片，对于大多数好的晶体，应该可以产生较好的衍射结果。

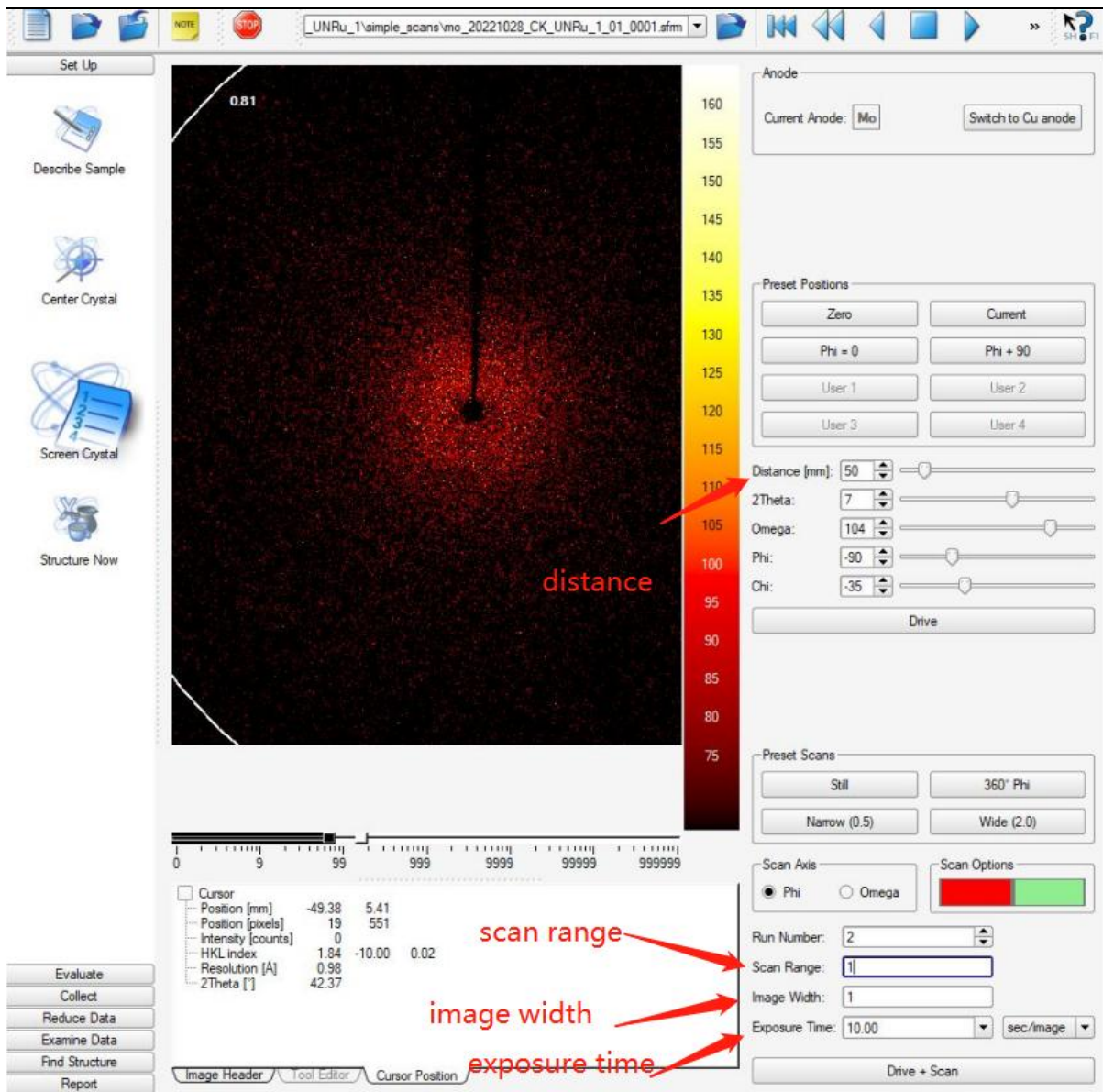


Figure 10. 筛选晶体

(3) 确保你的晶体在较高角度仍有衍射点，使用 arc tool 确定你的衍射极限，如 Figure 11 所示，将衍射环调整到衍射几乎完全消失的位置，其上面的读数即是衍射极限。只有在大概 0.9 Å 以上仍有少许衍射点的晶体才大概率有可能满足 IUCr 对发表文章的需求，如果衍射较弱，可以考虑增加曝光时间，如果增加至 30s~1min，仍无明显改善，可换用 Cu 靶尝试。如衍射极限仍无明显改善，建议更换晶体。

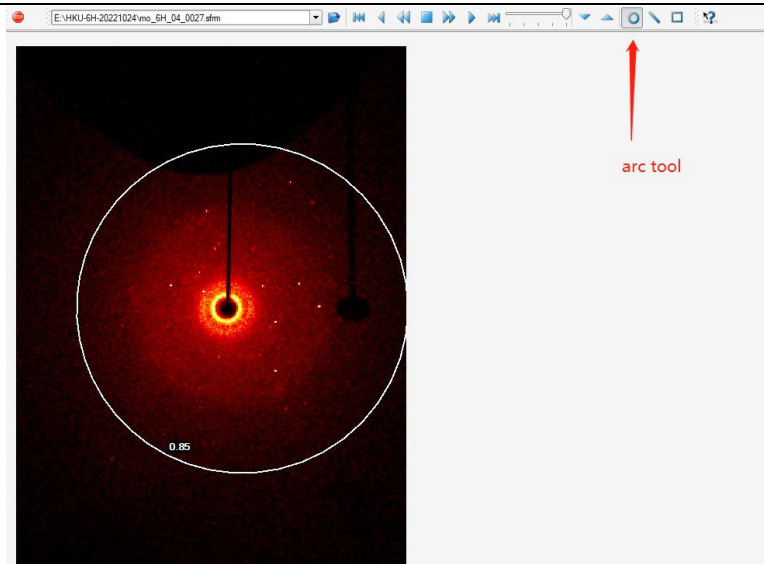


Figure 11. 确定晶体分辨率极限

(4) 对于衍射较好的晶体，我们推荐先做一轮 fast scan，以快速获得足够确定晶胞的衍射点，并了解晶体是否为实验者预期的结构。点击 collect 下的 run experiment，在表格选择目标文件夹和文件名。点击 operation 列下的空白行，点击下拉框选择 fast scan，实验者可以根据每个晶体的衍射情况调节 fast scan 中每幅照片所需要的曝光时长。

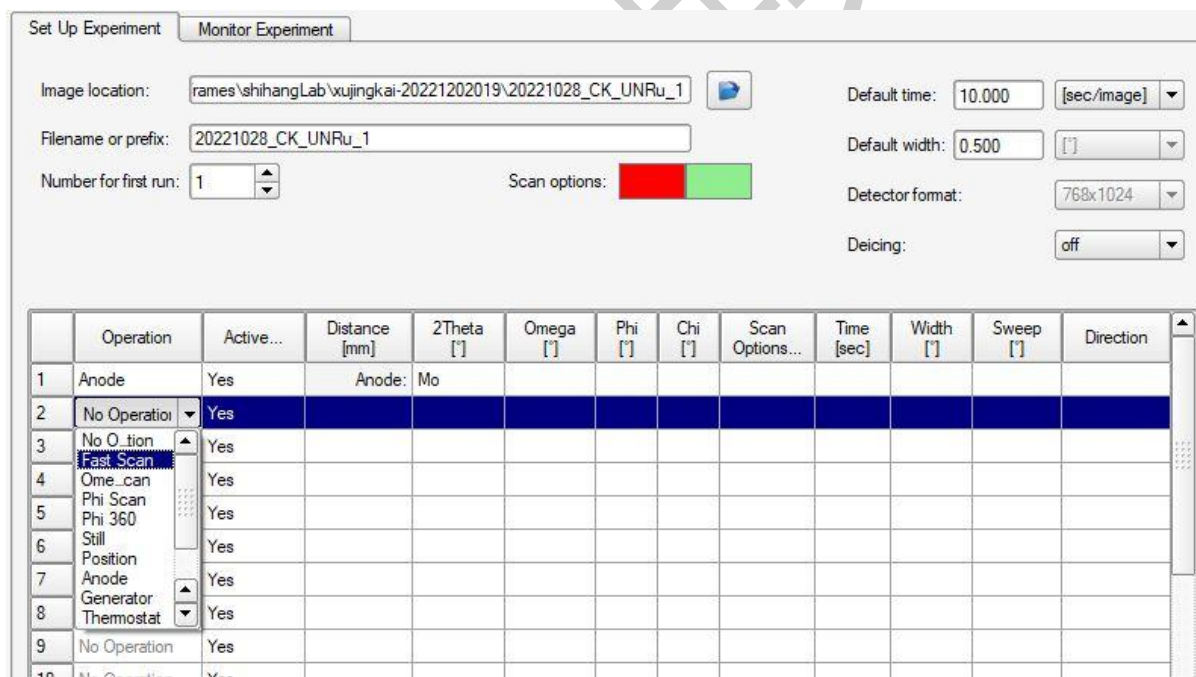


Figure 12. fast scan

(5) 点击 Evaluate 下的 Determine unit cell，点击 Harvest spots，在 first image 中选择 fast scan 中获得的图片。点击 harvest spots，在弹出页面点击右下角的 harvest，搜集衍射点。

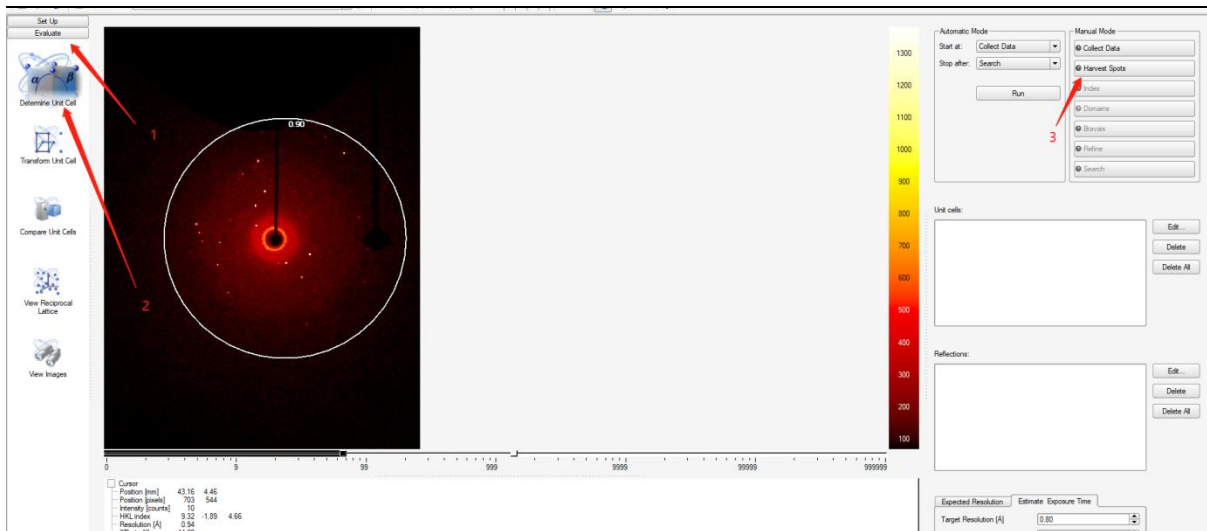


Figure 13. 进入 determine unit cell 界面

(6) 在下一个页面点击 index，并在下一个页面选择一个最合适的晶胞，一般而言，一个好的晶胞参数应该能使绝大多数的衍射点落在衍射图中的圈内 (Figure 14)。此外，使用者可以进入 Evaluate 下的 View Reciprocal Lattice，观察倒易空间中的晶格点阵，除极少数情况外，一个好的晶胞应该能使所有的衍射点位于格点附近 (Figure 15)。默认的 index 方法是 Difference Vectors 和 Fast Fourier Transformation。如果这两种方法不能给出比较满意的结果，可以尝试只勾选 least squares，该方法速度较慢，可能引起软件的卡顿，请耐心等待。

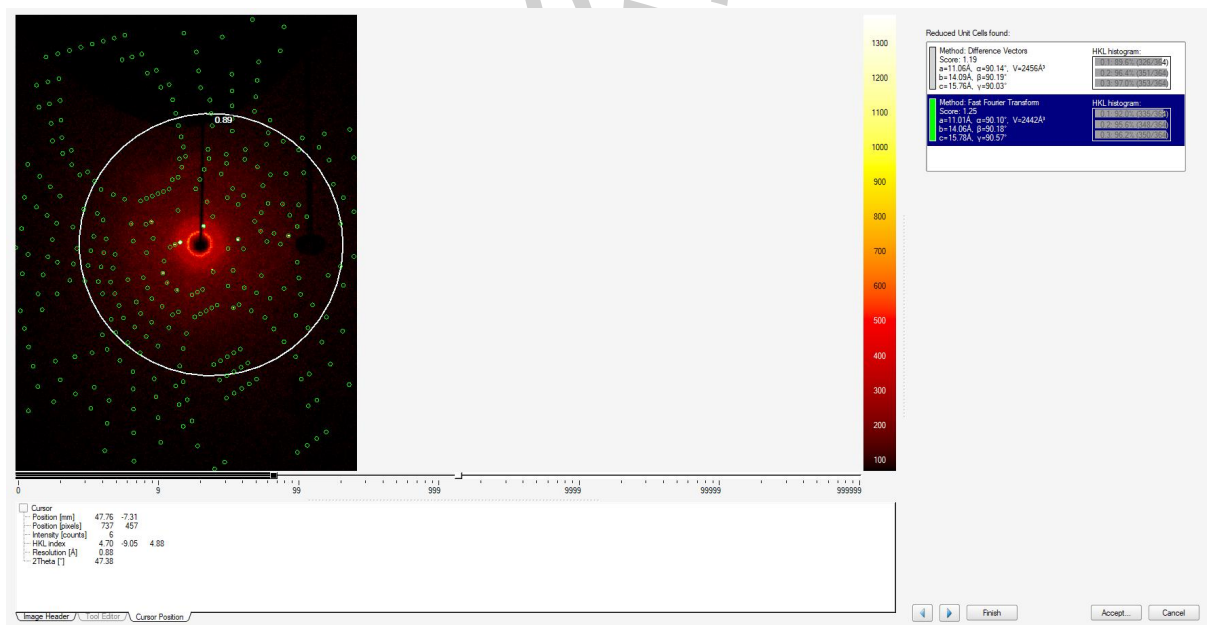


Figure 14. 选择合适的晶胞

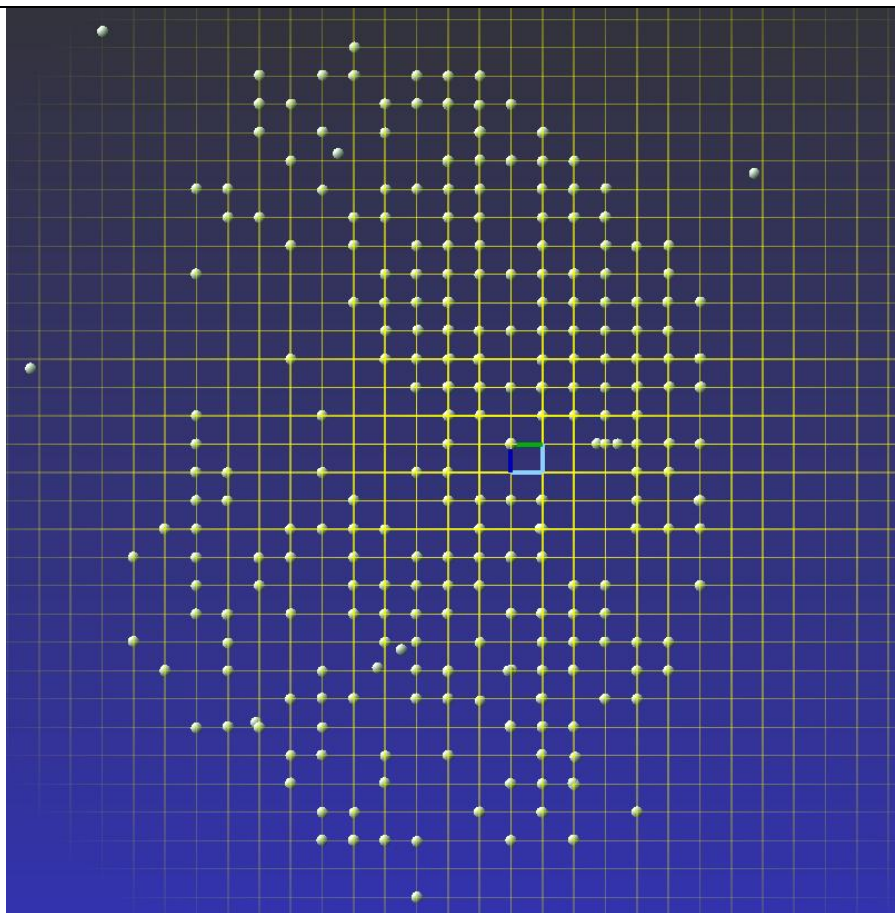


Figure15. 观察倒易空间中的点阵

(7) 点击 Bravais, 选择合适的布拉维格子, Apex 会将可能性较高的格子标为绿色。一般而言 FOM 值越高, 可能性越大。但 FOM 值会随所选格子对称性的升高而降低, 实验者应根据具体情况谨慎选择 (如果有顾虑, 则可适当地降低对称性, 如下图中可选择 Monoclinic P 进行全套数据的收集)。选择后点击 Accept。

| Bravais Lattice | FOM | a [Å] | b [Å] | c [Å] | α [°] | β [°] | γ [°] |
|-----------------|------|-------|-------|-------|--------------|-------------|--------------|
| Cubic F | 0.01 | 23.80 | 23.89 | 23.73 | 107.62 | 96.78 | 125.00 |
| Cubic I | 0.01 | 19.21 | 17.77 | 21.11 | 58.66 | 52.57 | 69.64 |
| Cubic P | 0.02 | 11.01 | 14.06 | 15.78 | 90.10 | 90.18 | 90.57 |
| Hexagonal P | 0.01 | 11.01 | 14.06 | 15.78 | 90.10 | 90.18 | 90.57 |
| Rhombohedral R | 0.02 | 17.94 | 19.27 | 23.73 | 106.38 | 79.65 | 110.82 |
| Tetragonal I | 0.01 | 11.01 | 14.06 | 36.17 | 67.41 | 72.67 | 90.57 |
| Tetragonal P | 0.05 | 14.06 | 15.78 | 11.01 | 90.18 | 90.57 | 90.10 |
| Orthorhombic F | 0.00 | 21.15 | 30.37 | 48.67 | 18.33 | 93.08 | 94.77 |
| Orthorhombic I | 0.01 | 11.01 | 21.15 | 23.73 | 84.00 | 62.86 | 89.76 |
| Orthorhombic C | 0.05 | 21.11 | 21.15 | 11.01 | 89.76 | 90.51 | 83.38 |
| Orthorhombic P | 0.37 | 11.01 | 14.06 | 15.78 | 90.10 | 90.18 | 90.57 |
| Monoclinic C | 0.04 | 21.11 | 21.15 | 11.01 | 90.24 | 90.51 | 96.62 |
| Monoclinic P | 0.58 | 11.01 | 15.78 | 14.06 | 90.10 | 90.57 | 90.18 |
| Triclinic P | 1.00 | 11.01 | 14.06 | 15.78 | 90.10 | 90.18 | 90.57 |

Figure 16. 选择合适的布拉维格子

(8) 点击 Refine, 对仪器参数进行和晶胞精修, 好的精修结果会有着更低 RMS XY 和 RMS

angle。

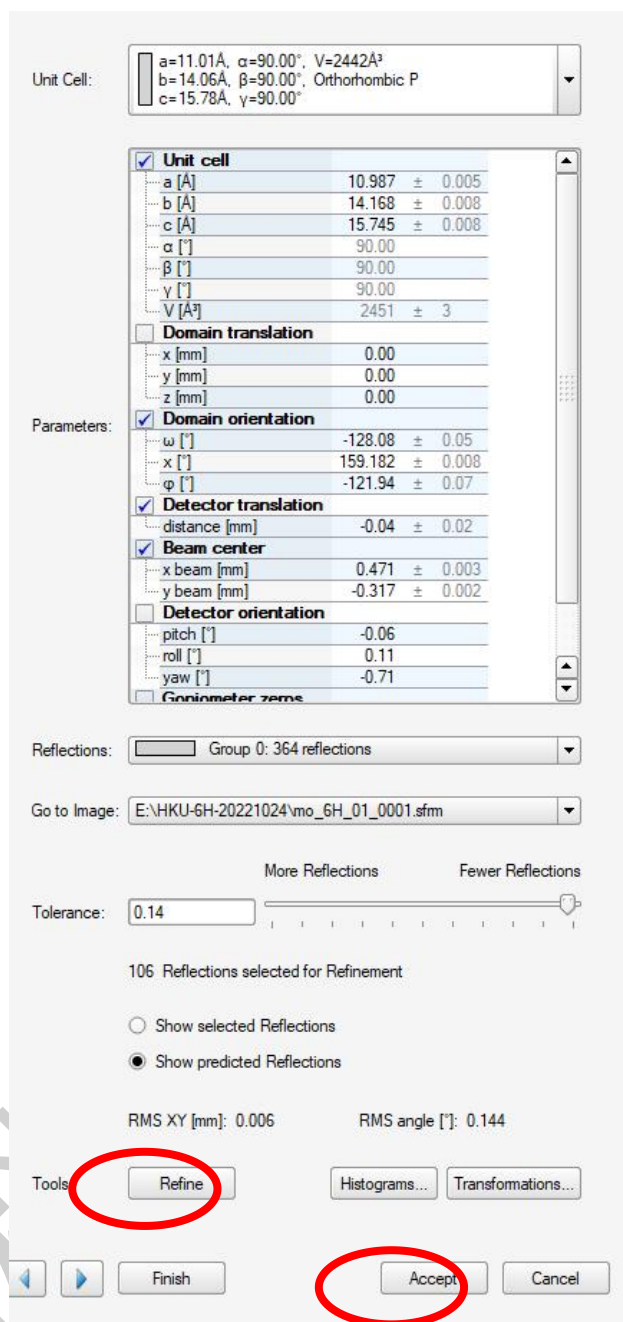


Figure 17. 精修仪器参数与晶胞参数

(9) 如果 fast scan 给出的衍射点足够好，我们推荐用户进行尝试性的积分（跳转至数据还原处理部分）获得数据初结构后，再决定是否进行第四步，收集完整高质量的数据。

复杂情况下单晶的晶胞确定是一项非常依赖经验的工作。对于好的晶体，默认的设置已经足够应付绝大多数情况，对于复杂的情况，我们鼓励用户在操作过程中自行探索各个选项的作用，并开发适合于自己的工作流，也欢迎随时询问在场的技术人员。

6.4 计算收集策略与完整数据收集

(1) 点击 collect 下的 calculate strategy，根据你的需求调整分辨率，IUCr 的最低要求

为 0.83Å（推荐 Mo 靶推荐分辨率 0.75Å 步长 0.5° /frame，Cu 靶推荐分辨率 0.83Å 步长 1° /frame，如晶胞小于 1000，应酌情上调每幅的步长）。Apex 会根据此处提供的分辨率估算每幅照片所需的曝光时间。如果晶体质量与测试时间允许的话，我们推荐用户收集高分辨率的数据。高分辨率的数据不光会提供更多更准确的细节信息，其对后续的结构精修也会带来一定的好处。

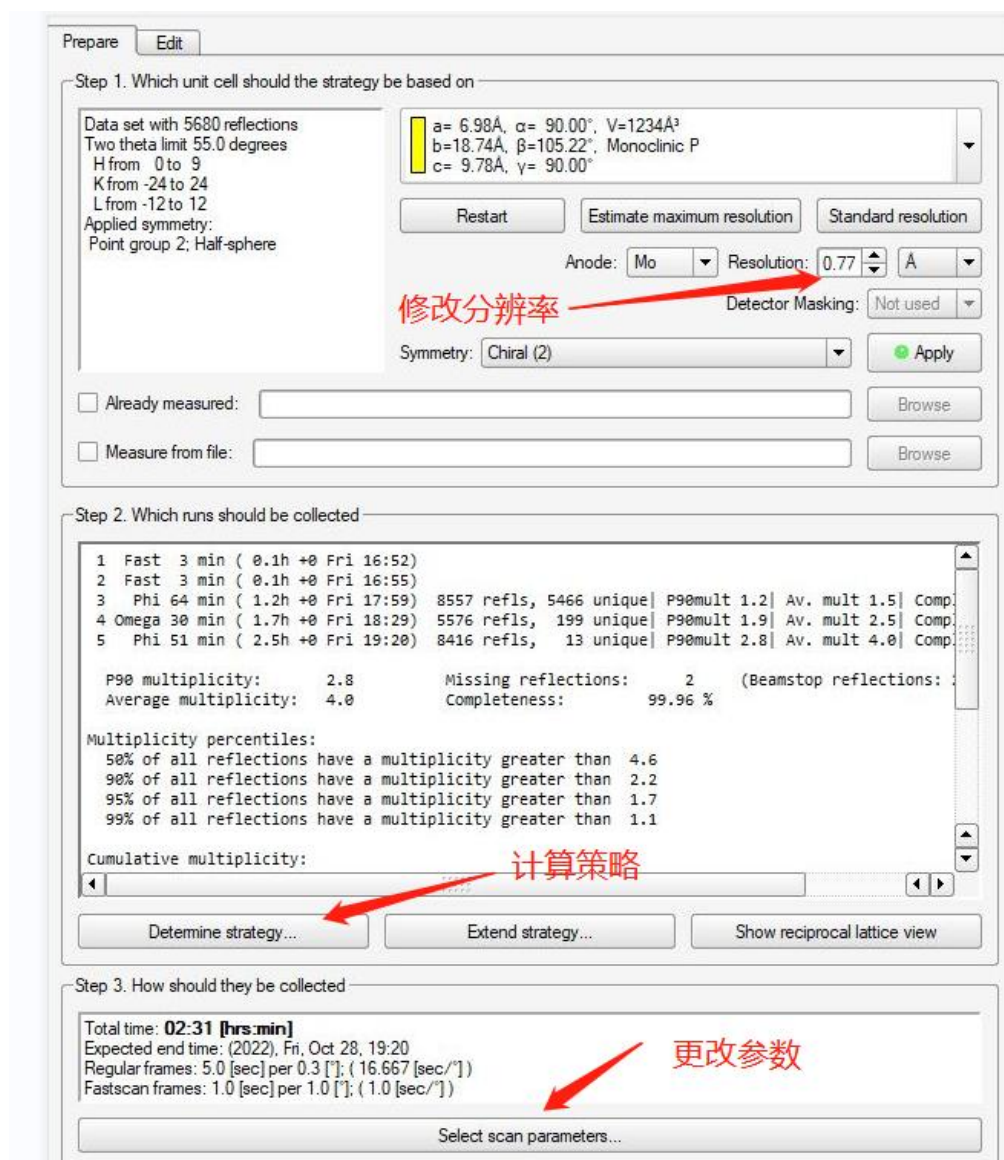


Figure 18. 计算策略

(2) 点击 determine strategy，在弹出窗口中，正常情况下将 distance 改为 40，其他使用默认值就好。如果对 multiplicity 或完整度有要求，可修改 Figure 19 中的图示选项，注意该选项修改的是 minimum multiplicity for 90% of the data，不是平均冗余度，平均冗余度会在更新收集策略后在界面左下角显示（Figure 20）。我们建议普通晶体的平均 multiplicity 应该在 3 以上。如果晶体形状奇怪，为了获得更好的吸收校正，也需要适当地增加晶体测量中的 multiplicity。如需测量晶体的绝对构型，平均 multiplicity 应该控制在 6 以上。

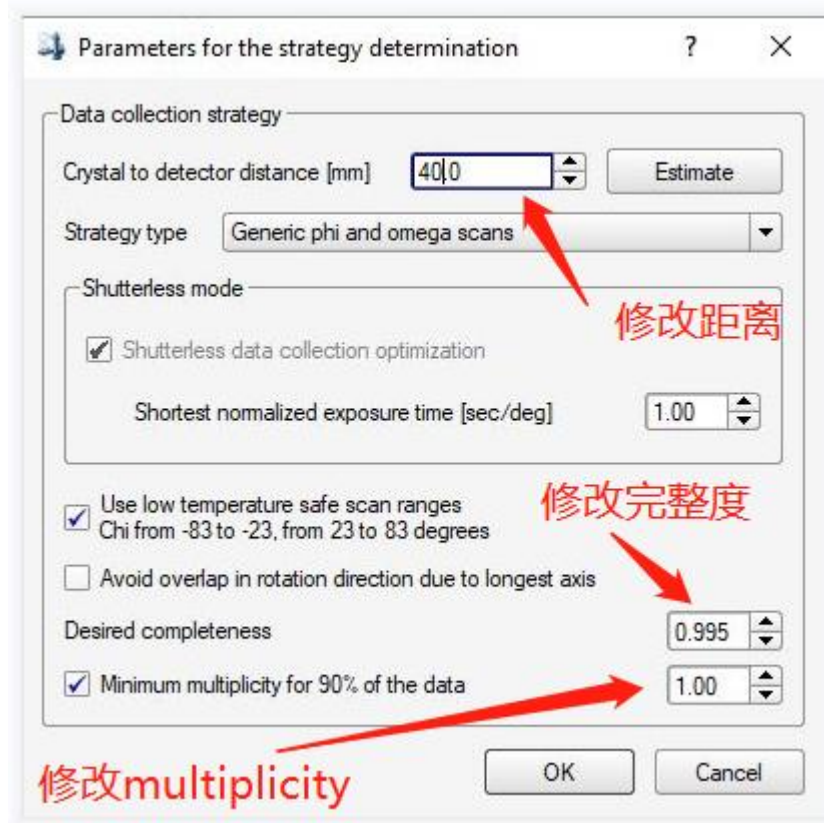


Figure 19. 修改决定策略时的参数

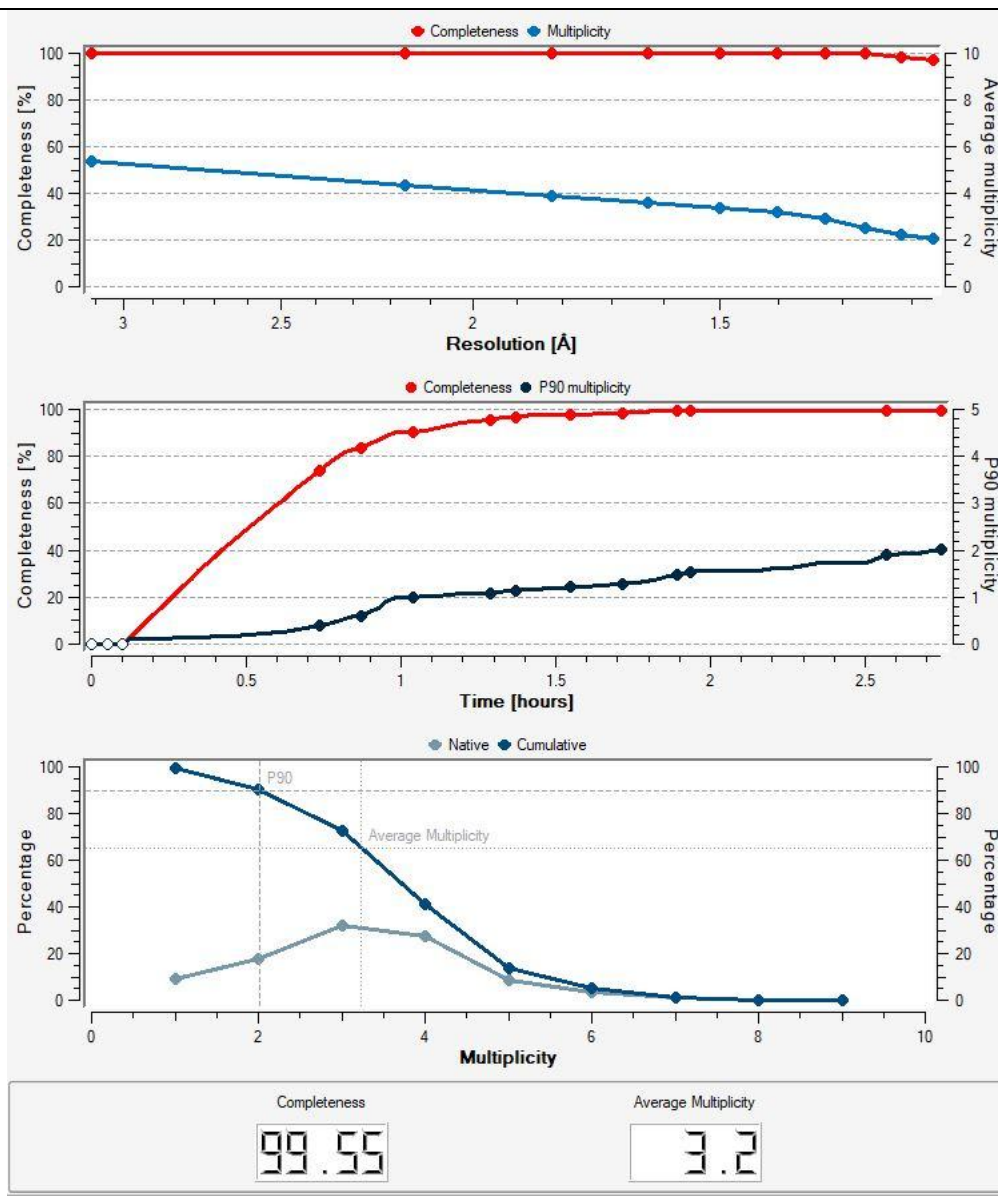


Figure 20. 完整度和平均多重度查看

(3) 点击 select scan parameters, 这时会出一个弹出窗口, 点击 estimate, 选择 Frame angle 和 Frame time。通常情况下建议值是足够满足要求的, 但是如果建议时间出现了异常, 比如给出了单幅超过 2min 的时间, 我们建议实验者回到晶体筛选界面, 通过实验探索最佳的曝光时长。如果使用铜靶, 我们建议使用 Theta Dependency 功能, 该功能会给与低角度和高角度不同的衍射时间。检查 Frame time for highest 2Theta 和 Frame time for lowest 2Theta。这两个值取决于晶体衍射强度随分辨率下降的速度。如果高角度数据比较强, 二者比值为 2-3 倍是个比较好的选择, 如果高角度数据很弱, 尝试 4 倍甚至更多的时间。



Figure 21. select scan parameter

(4) 点击 collect 下的 run experiment, 点击 Append strategy 即可将计算得到的策略添加加入实验序列。

(5) 较长的衍射时间对获得高信噪比总是有好处的, 但同时会产生过曝点, 在积分过程中, 过曝点会被删除并用 fast scan 产生的衍射点取代。因此一般的情况下策略会自动引入两轮 fast scan: 第一轮是 1s/degree, 第二轮也是 1s/degree 并加入衰减器 (一个在测试中自动移入 X 射线光路的薄金属片, 用于衰减极强的衍射点), 该轮数据一般不需要, 在该行左侧的数字, 点击右键删除。

(6) 如果测试完成后并无下一个用户, 实验者应在测试完成后停止低温系统的使用。需在 run experiment 里添加三行: 分别修改第一列中的内容为 position, thermostat (该行的目标温度设置为 298K) 和 thermostat off。

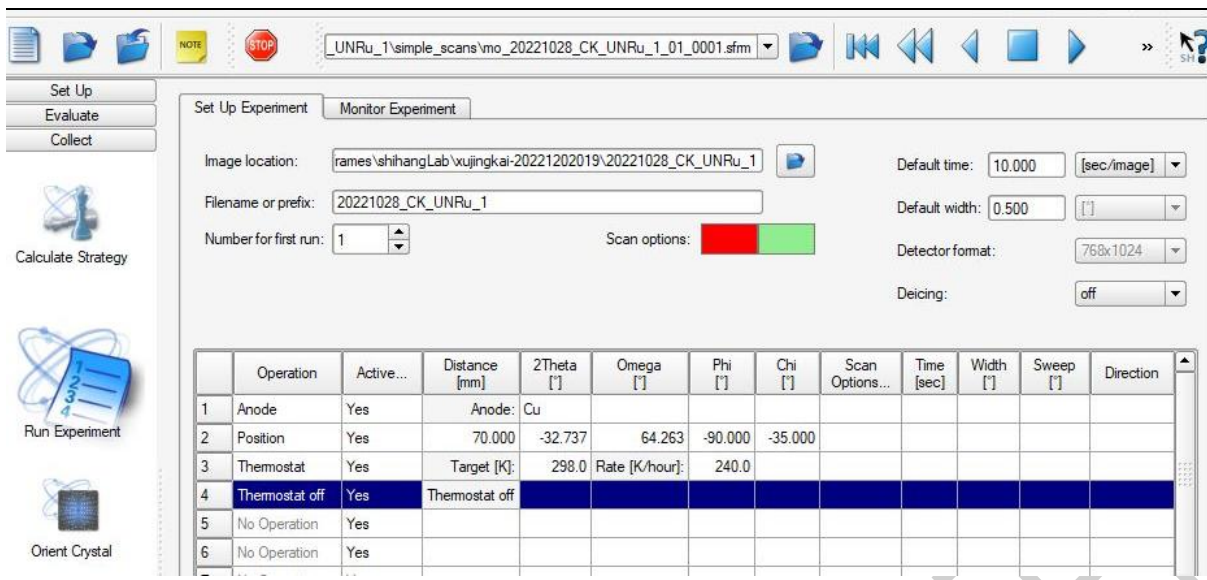


Figure 22. select scan parameter

(7) 在获得一定数量的 frames 并确定晶胞之后，我们推荐没有经验的用户在测试中途对所获得的数据进行尝试性的积分，以及时停止收集较差质量的数据并避免造成机时浪费。具体过程参见下一节。注意，第一轮的数据一般为 fast scan 的结果，强度较差，建议使用正常轮次的数据收集结果对照。

6.5 数据还原处理

收集数据后，数据的还原和处理大体上可以分为三步：积分、scale 与吸收校正、空间群确定

积分
在 a 处选择你事先确定的晶胞，然后根据需要在 b 处调整数据的分辨率，点击 c 处的 find runs，找到之前测试的衍射数据所在的文件夹，apex4 会自动导入所有的衍射图。在这一步中，建议点击 Integration Options，选中“Use Best Plane Background”，积分结束后 raw 文件会作为结果文件被输出。

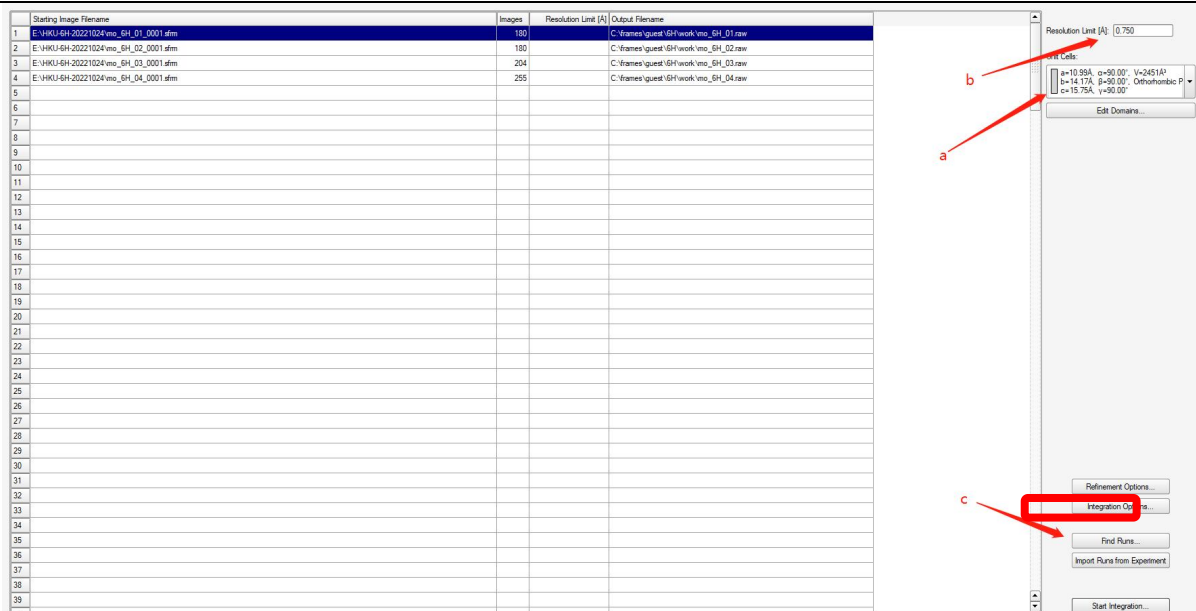


Figure 23. Integration

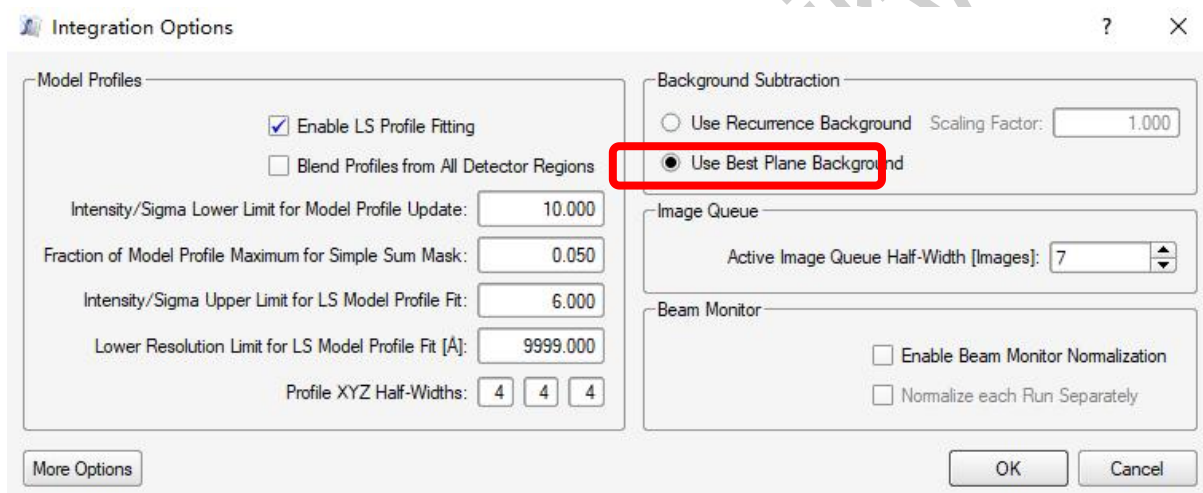


Figure 24. Integration parameters

在这里我们推荐以下几个指标作为参考。

- spot shape correlation, 对于较好的数据, 这条线一般会稳定在 0.6 甚至 0.8 以上, 0.4~0.6 之间, 一般为较差的数据, 0.4 以下的数据几乎无意义, 不建议收集 (Figure 25 左上角)
- Pixel Errors 应该平均而言在 ± 0.2 之间 (Figure 25 右下角)
- average I/σ 应该在 3 以上 (Figure 25 右上角)
- %spot intensity $<2\sigma$, 一般而言该数据在 0.6 以下时, 结果较好, 高于 80% 不建议收集 (该图可以通过勾选右上角 Per-image Statics 下的 % spot intensity $<2\sigma(I)$ 得到, 在 Figure 25 左下角)

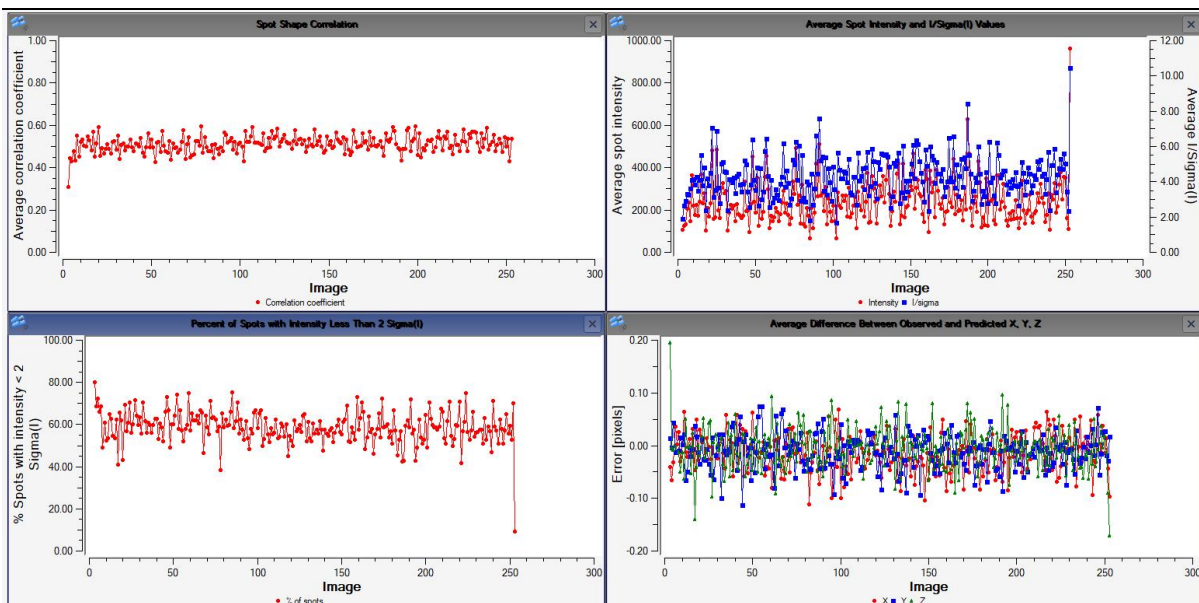


Figure 25. 评估积分情况的几个参数

在积分过程中我们不建议对积分原理没有深入了解的同学随意修改其他 integration option 中的默认设定，如遇困难数据，欢迎与我们讨论。

Scale 与吸收校正

(1) 点击 reduce data 下的 scale 选项，一般情况下，默认选项可以满足绝大多数普通用户的需求，选中，积分过程中产生的 raw 文件（一般情况下软件会自动选择），并选择合适的 Laue 群。注意：此时定的晶胞一定要对应正确的 Laue 群，否则 scale 会对衍射的强度数据进行错误的修改。

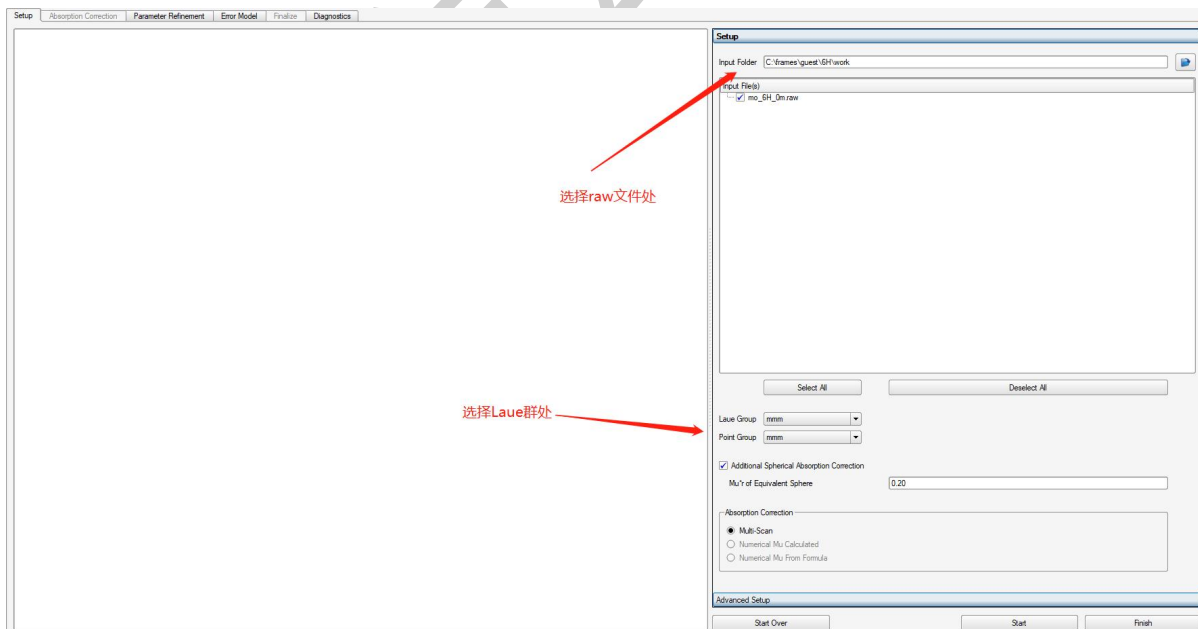


Figure 26. select scan parameter

(2) 点击 refine，检查左侧的图，一般而言 $R(\text{incid})$ 和 $R(\text{diffr})$ 会快速单调下降至较低值，mean weight 会保持在较高的位置（一般好的衍射结果该值会大于 0.8，若小于 0.7，建议使用

用户检查自己的数据质量和晶胞选择)。在极少数情况下如果 R (incid) 和 R(diffr) 出现震荡, 可尝试修改 Restraint ESD for Scale Factors, 该值默认为 0.005, 最大为 0.02。

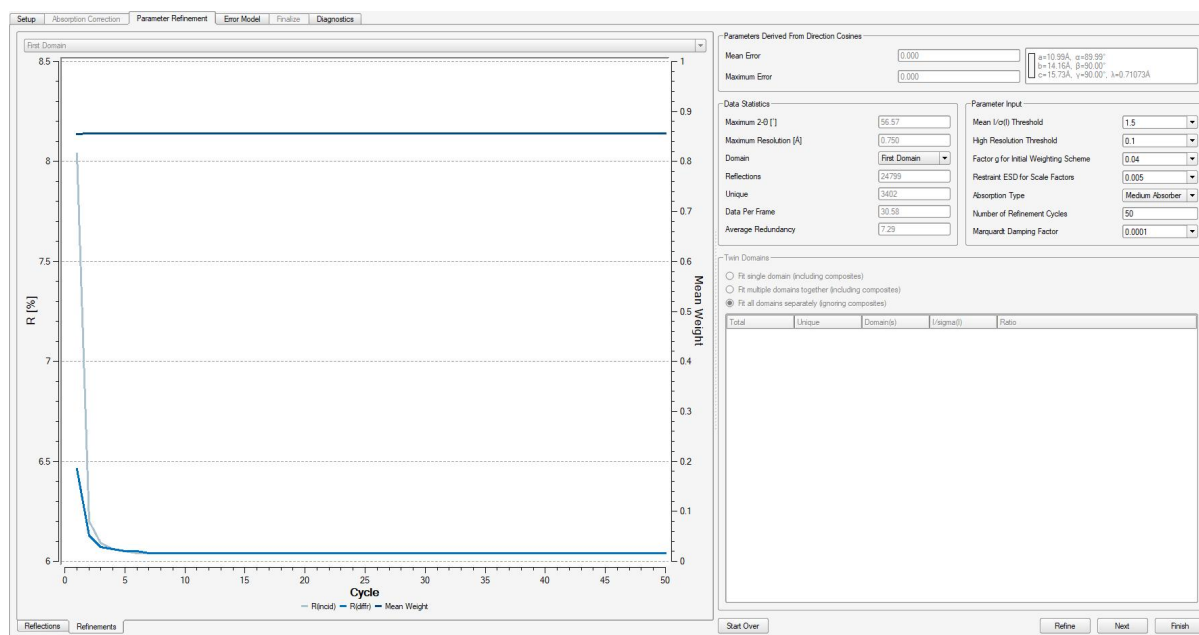


Figure 27. parameter refinement result

(3) 点击 next, 使用者应检查 Percent Rejected(%), 该数值一般接近 0, 如数值过大如超过 5%, 使用者应检查之前的 Laue 群的选择与设定。检查 fast scan 的 Rint 值, 如其远高于正常轮次数据的 Rint 值, 取消勾选并点击 repeat parameter refinement。

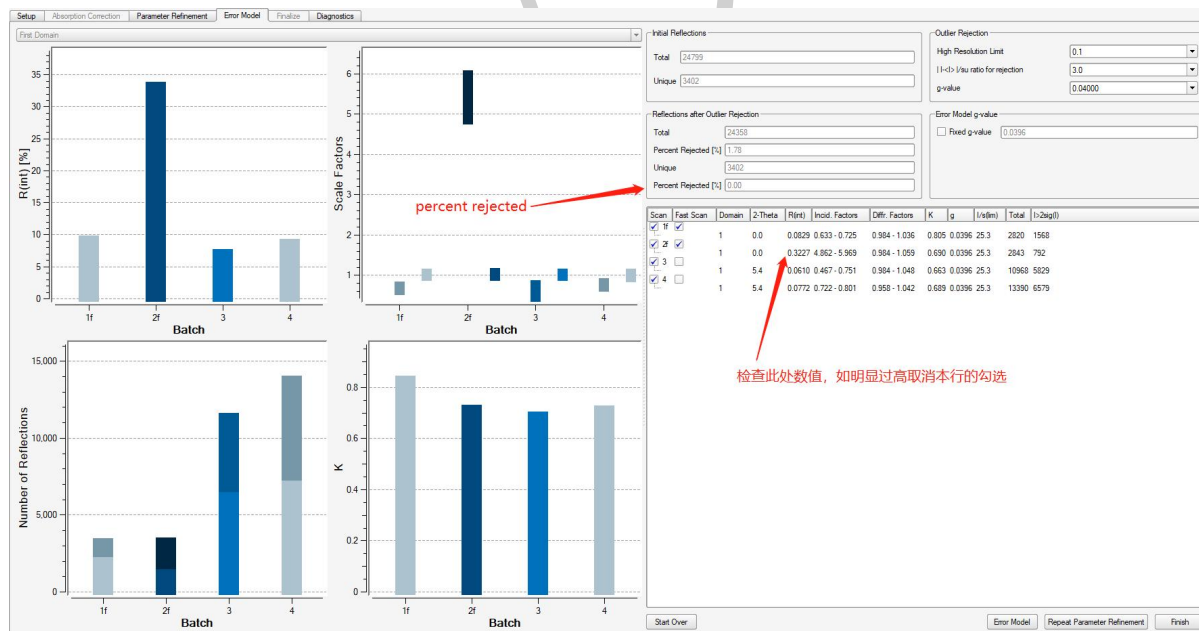


Figure 28. Error model

(4) 点击 finish, 结束 scale 过程

到这一步为止, 使用者已经获得了解晶体所需要的所有文件, 使用者可将相关文件下载到自己的电脑上, 用 xprep 和 shelxt, shelxl 等晶体学软件处理即可。对于缺乏经验的使用者, 我们在这里推荐使用 examine data 下的 determine space group 帮助确定空间群。相比于

xprep, 其功能较单一, 但是可视化的方式使其更容易理解和操作。

空间群确定

(1) 点击 examine data 下的 determine space group, 会弹出如图中的窗口, 在图中的元素周期表上点击输入晶体中包含的所有可能元素, 然后点击 next

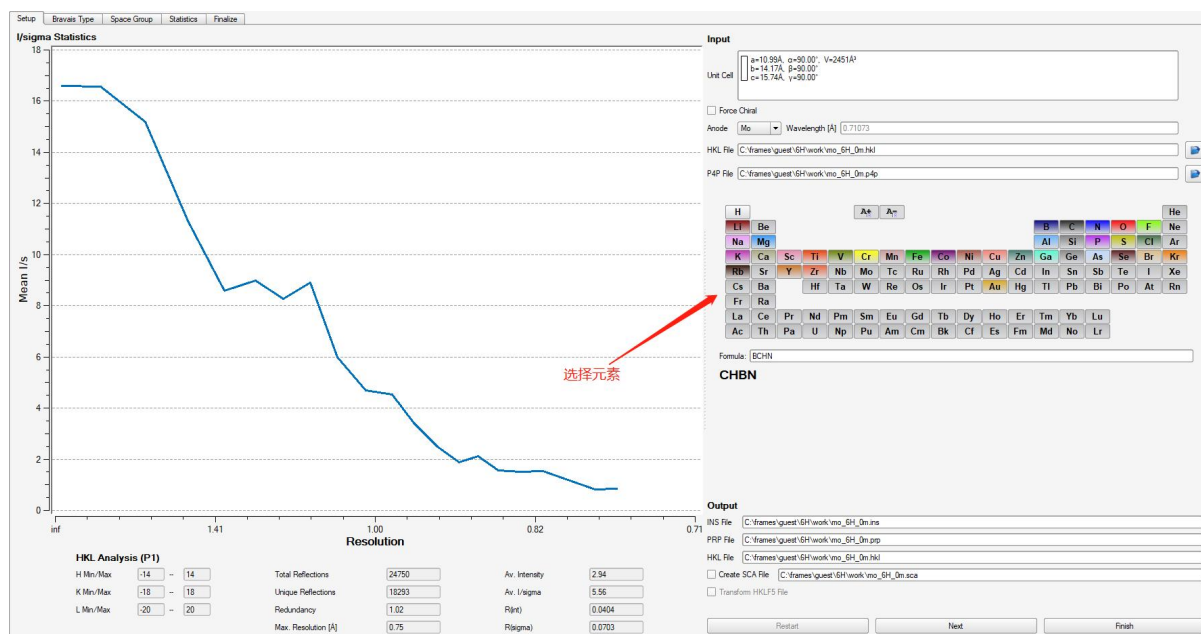


Figure 29. 选择晶体中所含元素

(2) 选择合适的格子, 一般而言, Figure of Demerit 越高结果可能性越大。但是所有的数据指标仅供参考, 如果遇到复杂情况, 我们鼓励同学们根据自己的体系做出自己的判断。

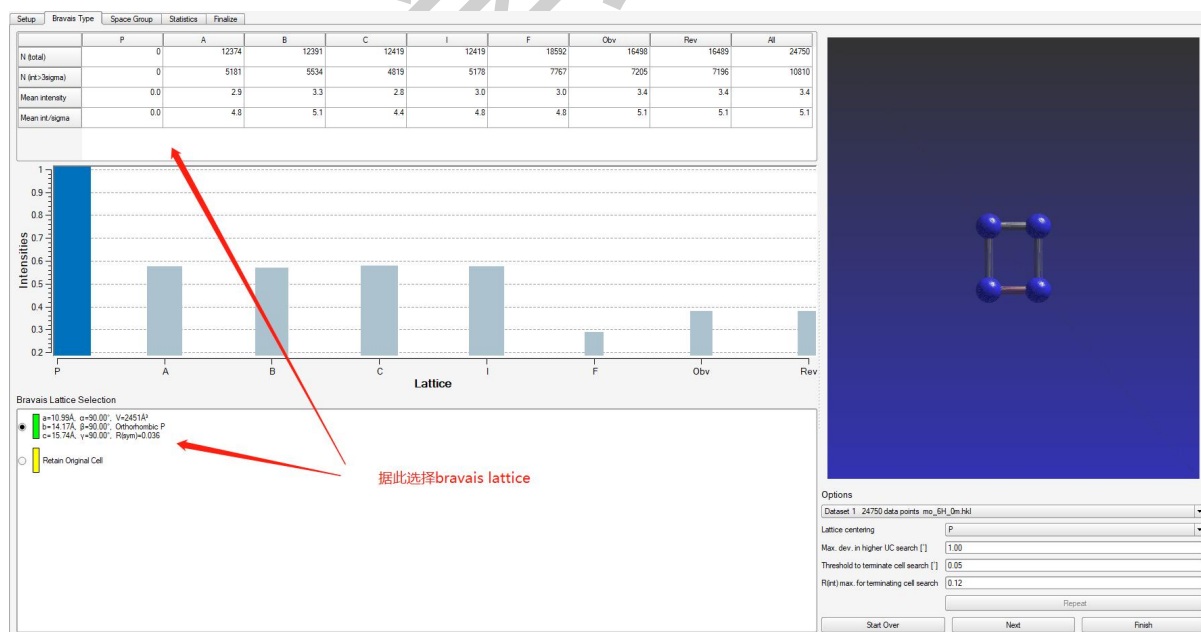


Figure 30. 选择布拉维格子

(3) 点击 next, 根据系统消光, 选择合适的空间群, 如对自动给出的空间群不满意, 可手动选择。

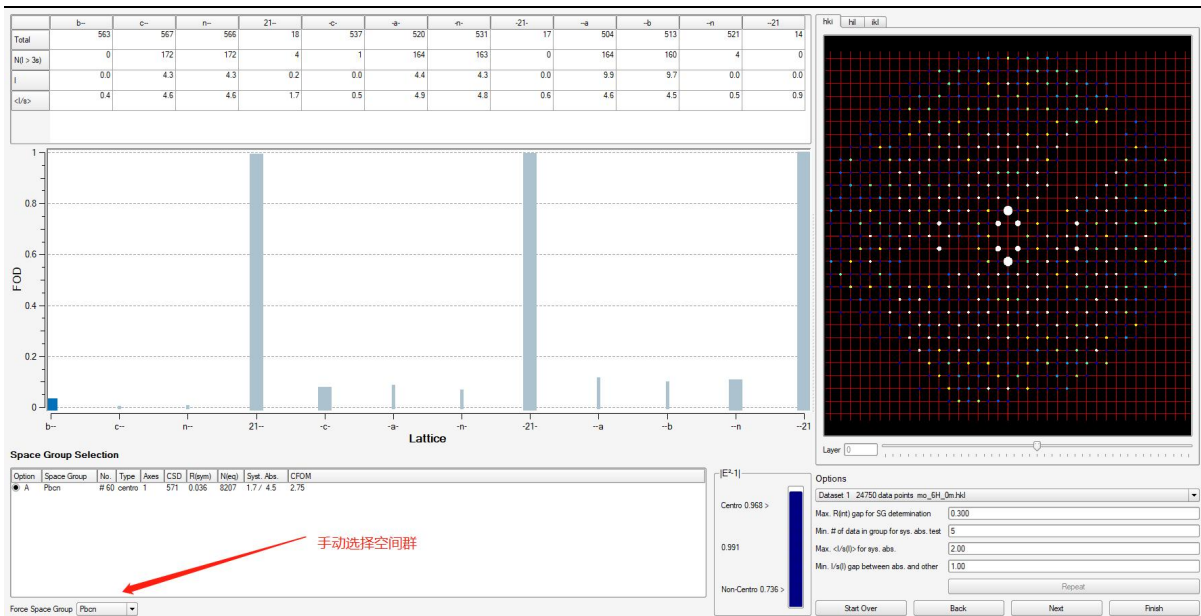


Figure 31. 选择空间群

(4) 点击 next，这里会出现一个汇总各个壳层数据质量的表格，其下方是该套数据的总体质量，这里一般较差的指标会用红色或黄色为背景显示。

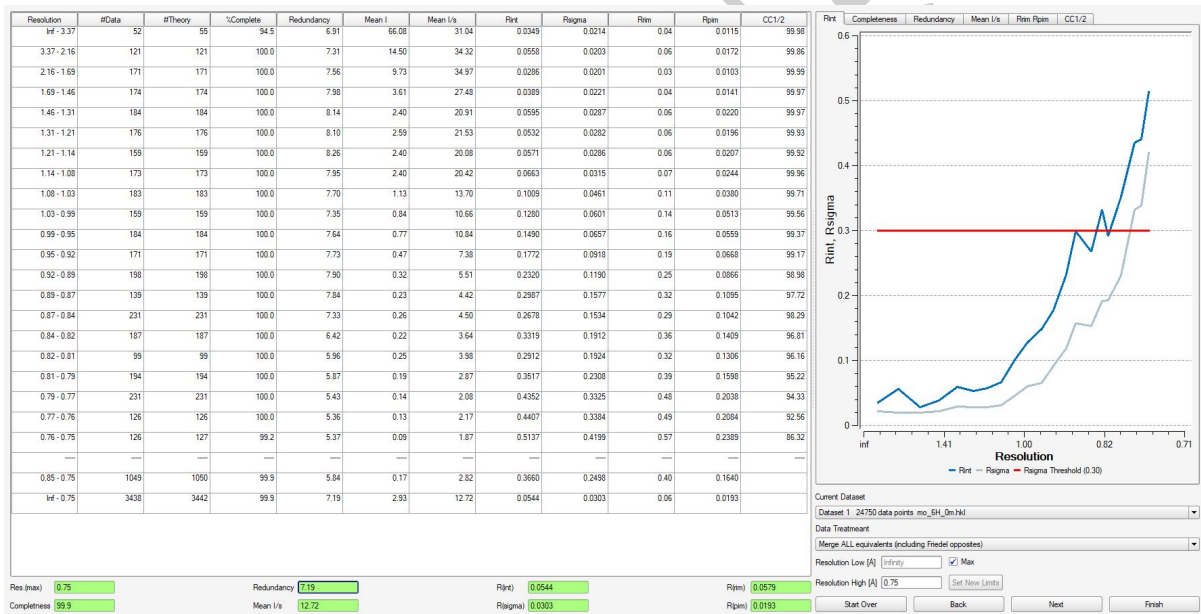


Figure 32. 各壳层数据质量汇总

(5) 点击 next，这里面会出现该数据的相关信息汇总，如数据存在某些问题，左下角的 warning 框中会给出红色或黄色的警告，使用者应酌情处理。到此为止，软件会给出一系列名为项目名_ma 的晶体学文件，打开后用相关软件解析即可。

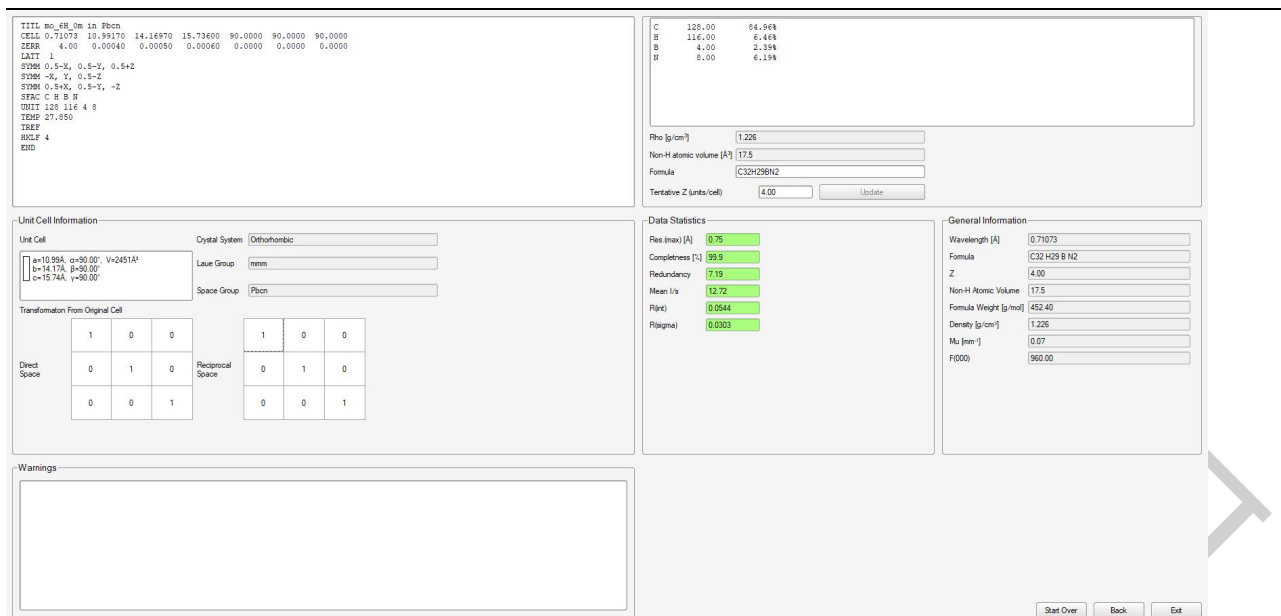


Figure 33. 数据信息汇总

6.6 结束实验

(1) 在结束衍射实验后，实验者应如实记录所测晶体的尺寸，颜色，形状等信息，以备将来填入 cif 文件中。

进入 set up 中的 center crystal，使用长度测量工具量取晶体尺寸，其结果会在左下角以微米为单位给出。使用者应如实准确记录晶体的尺寸，颜色，形状等特征，并如实填写在精修完成后的 cif 文档中。

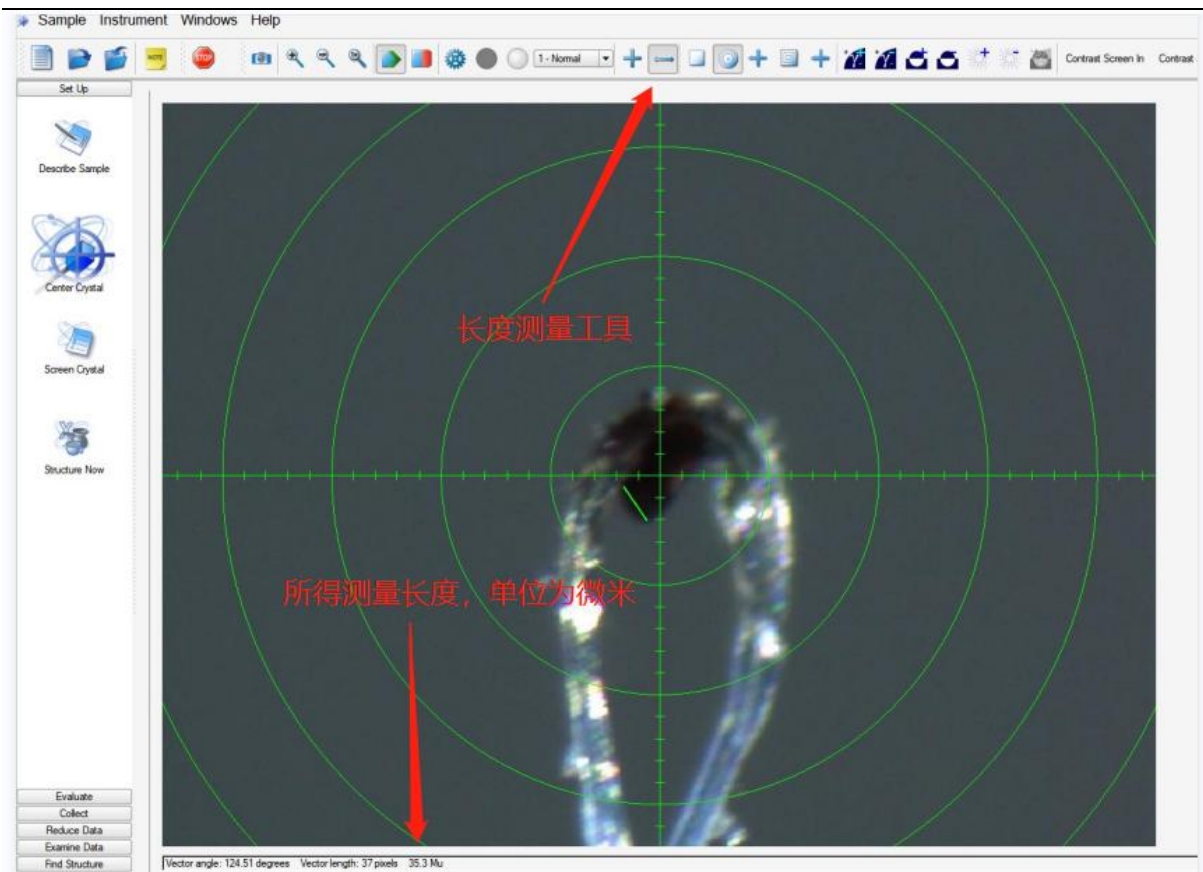


Figure 34. 晶体尺寸测量

(2) 试验结束后，实验者应在实验记录本上做好设备机时的使用记录及低温系统的使用时长（低温系统将从开启此设备至低温回暖至室温后关闭低温系统为止），并将试验台清理干净。

七、延伸阅读

7.1 X射线单晶衍射仪 - 光源的选择

<https://iscps.westlake.edu.cn/info/1149/1212.htm>

附录：单晶测试信息表及填写说明

物质科学公共实验平台



Instrumentation and Service Center for Physical Sciences Westlake University

Request for structure determination by single crystal analysis

| | |
|--|---|
| Date : | Internal code: |
| Your name | |
| PI | |
| Email Phone/wechat | |
| Personal sample code | (write the same code on the sample) |
| Has the product been tested | <input type="checkbox"/> NMR <input type="checkbox"/> IR <input type="checkbox"/> MS <input type="checkbox"/> elemental analysis |
| Sample Recycle | <input type="checkbox"/> yes |
| Special circumstances (stability, toxicity, , sensible to air, light, ... ?) | |
| Absolute Structure determination | <input type="checkbox"/> yes |
| Crystallization solvents | |
| Special Requirements: | |
| Structure Resolve | <input type="checkbox"/> yes |
| Chemical formula (add formula Cx Hx Nx ...) | |
| Abandon when meet unit cell: | |

| |
|---|
| Expected Structure: |
| <div style="text-align: center; height: 100px;"> </div> |
| Label your sample!!! |

Fill out the form, hand over a copy of this form when depositing the sample.

填写说明

Date: 送样日期

Internal code: 内部编号，用户无需填写

Your Name: 送样人姓名

PI: 课题组导师姓名

Personal sample code: 送样人对样品的编号，必须标记在样品的容器上！！！！

Email/phone/wechat : 送样人联系方式

Has the product been tested: 样品此前是否经过其他的表征，请勾选已经做过的表征

Sample Recycle: 样品是否需要回收，需要的话，请勾选。

Special circumstances: 样品有何特殊性，如溶剂或晶体有毒，或对空气，可见光不稳定。
请务必注明

Absolute Structure determination: 是否需要确定绝对构型，如需要，请勾选

Crystallization solvents : 结晶时使用的溶剂或可能引入的其他分子（助溶剂等等）

Special Requirements:对数据是否有特殊要求。如弱衍射晶体，可接受低分辨率数据。我们默认的晶体解析结果为无 A 类 B 类警告。

Structure Resolve: 是否需要结构解析，如不需要，送样人可选择原始数据(sfrm)或经过数据还原得到的 ins&res&hkl 文件。如需要结构解析，提供精修完成可供发表的 cif 文件。

Chemical formula: 样品的化学式，如单晶中可能有两种组分，请分开填写

Abandon when meet unit cell: 将会首先收集单晶的晶胞参数，如测试获得的晶胞参数与此处提供的晶胞参数相近时，将不会进行全套数据的收集。

Expected Structure: 预期的分子结构