

X 射线单晶衍射分析检测操作规程

赵越¹, 蒋雨霏¹, 张振义²

(1. 南京大学化学化工学院配位化学国家重点实验室, 江苏南京 210023; 2. 布鲁克 (北京) 科技有限公司, 北京 100192)

摘要: 上世纪九十年代以后, X 射线单晶衍射技术在化学、材料, 生物等学科的研究中得到了广泛的应用。该表征手段使用一颗单晶即可获得化合物的晶胞参数、晶系、空间群、晶胞中原子的三维分布等结构信息。经过多年的发展, 单晶 X 射线衍射仪的自动化程度逐渐提高, 目前, 实验室级的 X 射线单晶衍射技术已经非常成熟, 除了挑选晶体外, 其它步骤仪器和软件都可自动完成, 然而, 规范的数据收集和仪器操作还有待完善。本文选取了德国布鲁克 Bruker D8 Venture X 射线单晶衍射仪 (Cu/Mo 双光源) 为例, 详细介绍了 X 射线单晶衍射仪发展以及仪器的构造, 总结了单晶分析测试的操作规程。

关键词: 单晶结构; X-射线单晶衍射; Bruker D8 Venture; 操作规程

中图分类号: N34

文献标识码: C

Procedure for X-ray Single Crystal Diffraction Analysis and Testing

Zhao Yue¹, Jiang Yufei¹, Zhang Zhenyi²

(1. State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing, 210023, China; 2. Bruker (Beijing) Technology Co., LTD, Beijing, 100192, China)

Abstract: Since the 1990s, X-ray single crystal diffraction technology has been widely used in the research of chemistry, materials, biology and other disciplines. The structure information of the compound, such as cell parameters, crystal system, space group and three-dimensional distribution of atoms in the cell, can be obtained by using a single crystal. After years of development, the degree of automation of single crystal X-ray diffractometer has gradually increased, at present, the laboratory level X-ray single crystal diffraction technology has been very mature, in addition to crystal selection, other steps of the instrument and software can be automatically completed, however, the standard data collection and instrument operation still need to be improved. In this paper, the German Bruker D8 Venture X-ray single crystal diffractometer (Cu/Mo dual light source) is selected as an example, the development of X-ray single crystal diffractometer and the

structure of the instrument are introduced in detail, and the operating procedures of single crystal analysis and testing are summarized.

Keywords: single crystal structure; single crystal X-ray diffraction; Bruker D8 Venture; operating procedure

1 前言

1895 年德国物理学家威廉·康拉德·伦琴发现了一种射线的存在,但不了解其本质,不知道它是粒子流还是波,所以用未知数 X 符号表示,称为 X 射线。1904 年,德国物理学家马克斯·冯·劳厄对 X 射线的衍射进行研究,发表了计算衍射条件的公式,即劳厄公式,这一方程为后来的研究奠定了基础,并为晶体结构的解析提供了重要的理论依据^[1]。当 X 射线照射到晶体上,晶体中的原子会对 X 射线产生衍射,形成特定的衍射图样。通过分析这些衍射图样,可以得到晶体的结构信息,包括晶胞参数、原子位置等,这些结构信息对于研究物质的性质和功能具有重要意义^[3]。法国学者布拉格父子提出了布拉格方程,并首次测定了 NaCl 和 KCl 等的晶体结构,从而开创了晶体结构研究的新领域。^[2,3]

随着技术的进步和发展,X 射线单晶衍射仪的自动化程度和衍射数据收集和结构解析的精度、速度都在不断提高。上个世纪初,照相法是唯一用于测量晶体衍射强度的测试方法。该方法用目测法获得衍射斑点的强度。完成一套小分子晶体的三维数据收集一般需要数月甚至经年。同时受当时的计算技术的限制,收集数据后的结构解析也十分困难。完成一个晶体结构的确定所需时间常以年计。从上世纪 60 年代随着计算机的发展以及单晶衍射仪的自动化,衍射数据收集的速度、精度较之前大大提高。但早期的四圆单晶衍射仪的检测器配备的是点探测器,需逐点地收集衍射数据,数据收集速度慢,耗时长,而且灵敏度也较低。对于衍射信号弱的、对称性较低的有机晶体,一套完整的数据收集时间以“天”为单位计^[5-7]。

近三十年来,随着技术的进步,X 射线单晶衍射仪各组件都在不断升级。比如目前使用的微焦斑光管,相较于普通封闭靶光管的 X 射线光亮度更高。此外,液态金属靶的出现让室内的 X 射线光源强度比拟二代同步辐射光源。探测器也从点探测器发展到面探测器。测角仪也配备更高转速,更高灵活度的 Kappa 测角仪。数据采集模式从传统的间断曝光,革新为 Shutterless 连续曝光。衍射强的样品的数据采集时间进入以“分钟”为单位的时代^[8-11]。

虽然仪器技术的进步,单晶数据收集的效率大大提升。但单晶数据的测试有其独特性,所测试的样品必须是晶体,数据的质量以及测试的时间与所测试的样品有着很大关系。样品