

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

的大小，组成以及结构都影响着数据收集，而样品的衍射能力直接决定了测试时间。因此，在单晶数据收集前，可以使用光学显微镜从外观初步检查待测样品是否满足测试要求。但是，样品是否可以进行单晶测试，以及如何设置仪器的测试各项参数需要上机验证，因此有必要建立单晶 X 射线衍射仪检测操作规程。正确、规范地使用单晶 X 射线衍射仪，可以保障测试数据的有效性，提高仪器的使用效率，并且减少不必要的仪器损耗。

2 单晶测试实验

2.1 单晶测试流程简介

X 射线单晶衍射仪测试单晶流程包括：单晶挑选与安置—测定晶胞数据—设计测试策略—采集数据—数据还原—结构解析精修^[9-12]。挑选的单晶的质量从根本上决定了最后得到的数据质量。测定晶胞参数在测试过程中起着承上启下的作用。在此过程中，不仅可以测定晶胞参数，而且还可以判断单晶的质量，样品的曝光时间，如发现单晶质量不理想，则需要更换测试样品。

测定晶胞参数的同时可以得到大致的晶体对称性，然后根据对称性计算收集策略。理论上越高的对称性，所需收集衍射图越少。现阶段的仪器可以根据实验目的自动设计测试策略，确保衍射数据的完整性，实验人员只需在软件上设置目标分辨率、是否需要测试样品手性、曝光时间等测试参数，软件即可计算出优化的数据采集策略。其中晶体曝光时间的设置需要一定的测试经验。虽然软件可根据晶体的衍射质量预估曝光时间，但不同的晶体衍射情况不同，很多情况下仍然需要测试人员自行设定曝光时间。采集数据步骤是仪器自动根据设置好的测试策略进行的，理论上不需要进行操作。然而实际过程中测试人员需要关注一下测试情况，观察衍射点分辨率是否有大的变化。如果衍射点逐渐消失说明在测试过程中晶体由晶态变为非晶态，需停止测试。如测试过程中途发现曝光时间等参数设置不合理，则需要进行实时修改。

在数据采集完毕后，原始衍射图需要进行积分、校正才能得到解析结构所需要的强度数据。晶体对 X 射线都有一定的吸收，因此数据通常需要进行吸收校正。吸收校正可通过仪器配套的程序进行。晶体的尺寸、组成、物质的结构以及 X 射线波长，都会对晶体吸收有着不同的影响，因而需要晶体的具体情况校正，从而获得准确的衍射强度数据文件(.hkl)。

经过数据还原得到的 hkl 文件，可通过结构解析程序求解相位，从而获得初始结构。小分子晶体的结构解析常用的方法有：Patterson 函数法，直接法，双空间法，以及近年出现的 Intrinsic Phasing 法等。

最后,初始结构需要通过精修获得最终的精确结构模型,首先结合待测物质的已知信息,对电荷密度图中各个电子云峰值指认成正确的原子。通常较高的电子云峰值代表该位置有较重的原子,但原子存在较大的热运动时会使得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球参数,使得结构模型更符合实测数据。

本文以配备了液氮冷却系统的布鲁克 D8 VENTURE 双微焦斑 X 射线单晶衍射仪为例,建立 X 射线单晶衍射仪分析检测操作规程,介绍除结构精修外的操作规程。布鲁克 D8 VENTURE 是布鲁克推出的基于 CPAD 二维探测器的单晶衍射仪,PHOTON III 型 CPAD 二维探测器具有免维护、高灵敏度、长寿命的特点。高精度测角仪上同时配有钨靶和铜靶光源,根据晶体的组成,性质和衍射强弱选择不同的靶材。不同波长光源的转换只需要在软件的图形界面里选择即可,完全实现自动化^[13-16]。正确、规范地使用单晶 X 射线衍射仪,可以保证测试数据的有效性,确保得到理想的结构数据,提高单晶测试的效率,减少非必要的仪器损耗。

2.2 单晶 X 射线衍射仪简介

仪器型号: Bruker D8 VENTURE; 基本信息: 单晶 XRD 主机(包括光源、光学系统、探测器)及液氮冷却系统。仪器主要技术参数: X 射线光源采用高强度的双微焦斑 Cu/Mo 钻石混合靶光源(双光源可自动切换); 探测器采用的是 PHOTON III 电荷积分像素阵列探测器; 液氮低温系统: 型号: Oxford Cryo 800; 温度范围: 80K - 500K;

单晶 X 射线衍射仪 Bruker D8 Venture 主要组成部分如下,如图 1 所示:



图 1 X 射线单晶衍射仪 Bruker D8 Venture

2.3 单晶挑选

单晶测试需使用一颗适合实验的单晶样品，才能采集得到高质量的数据。在挑选样品的初步阶段，可用双目体视显微镜（偏光显微镜更佳）进行观察，若观察发现样品有裂纹或多块晶体明显的堆在一起，可以把有裂纹的部分切掉或把堆叠的样品切开。选取的单晶应呈透彻（高密度样品除外）、无气泡、无裂纹、不沾附微小的晶粒或粉末状的杂质。推荐挑选的单晶尺寸大约在 20-200 微米范围内，通常重原子越多的晶体，样品尺寸需要越小，从而减少样品对 X 射线的吸收。将挑选好的单晶样品用粘合剂（要求不含重原子，如环氧树脂、真空硅脂、凡士林、专用粘合剂等，本文中选取单晶保护油）包裹在支撑纤维（要求对 X 射线散射微弱，例如玻璃纤维、专用有机纤维、loop 环、玻璃封管等，本文中选取 loop 环）上。

一些晶体样品对于水氧较为敏感。对于这类晶体的挑选和安置是较大的难点。测试需先把仪器、显微镜、单晶保护油、挑晶体工具等前期准备工作做好，再快速地取样品、挑样和上样，争取在最短的时间内将质量好的晶体样品放到单晶 X 射线衍射仪的低温液氮氛围下，也可用玻璃毛细管，或石英管将单个的晶体封装在保证该晶体稳定的氛围中。

2.4 仪器开启

1) X 射线单晶衍射仪开机

在单晶 X 射线衍射仪左侧面的右下方，将主切断开关（红色旋钮）从“O”旋转到“T”的位置，如图 2a 所示，将绿色按钮按下，此时仪器开始启动和自检；启动完毕后，仪器主机左侧面的两个指示灯显示为白色，直至高压发生器按钮屏出现 I；按下高压发生器按钮，高压发生器指示灯亮，如图 2b 所示；如果是较长时间未开机，仪器将自动进行光管老化，此时按键为闪烁的蓝色，并且显示 COND。老化完毕后，高压指示灯显示为黄色。确认打开 PHOTON III 探测器电源开关（PHOTON 灯亮），如图 2c 所示，仪器各部件启动完毕后方可进行测量。



图 2 a 主切断开关；b 高压发生器按钮；c PHOTON 灯

2) 开启低温控制系统

在低温控制器主机的后方，将主开关打开，此时主机面板会亮起，并显示液氮的实时温度，正常情况下，温度显示应为绿色，如图 3a 所示。打开桌面上液氮 CryConnector，设置实验所需的目标温度，如图 3b 所示。



图 3 a 液氮主机显示面板 b 液氮软件

3) 开启控制软件

按照顺序依次打开 Measurement Server（与仪器进行连接）、仪器通讯软件 BIS server（设定仪器电压，电流，温度等）实验控制软件 APEX。如图 4 所示，进入 APEX 软件界面

继续进行操作。



图4 Measurement Server、BIS server、APEX 软件图标

2.5 单晶安置和测定晶胞数据

1)新建项目目录

点击 APEX 软件主菜单 Sample\New Sample，选择路径，将数据写进设定好的目录下，文件名不能有空格、中文或任何特殊符号。

2)晶体安置

点击 Center Crystal，此时会软件会跳出要求连接设备的小窗口，点击“connect”，此时该软件测试仪器进行连接。接下来点击界面右侧下方的 Center，此时仪器的测角仪、检测器等部件会回归初始位置，此时将带有挑选好样品的 loop 环放置载样台，如图 5 所示。随后使用仪器专用载晶台调节工具结合 Spin phi 90 和 Spin phi 180 调整晶体无论如何旋转，始终位于测角仪中心的位置，如图 6 所示。

3)记录样品信息

点击“Set up”选项的 Describe Sample 下，输入晶体基本信息、所含元素、晶体尺寸、形状、颜色等。

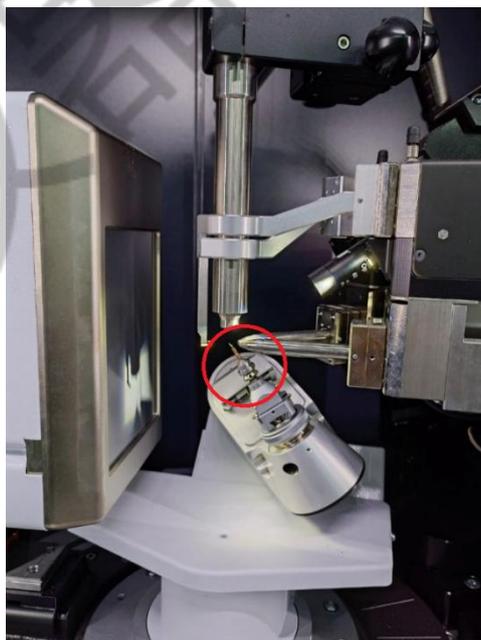


图5 带有样品的 loop 环放置载样台

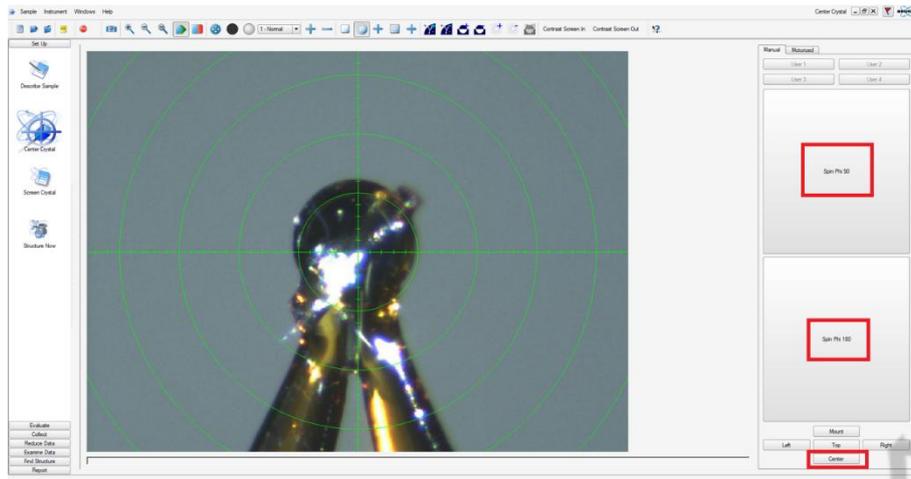


图6 晶体安置

2.6 晶胞测定

晶胞测定对判断样品是否能测试、采用什么靶材、设置多长的曝光时间起着至关重要的作用。如果在此步骤中发现高角度（高分辨率）区域没有出现衍射点，则需重新挑选样品进行测试。对于高质量的晶体，在衍射图片上观察到的衍射点是独立的，而且能达到的分辨率较高，且指标化率高，晶胞参数容易确定。

手动模式下依次选择界面右上角的 Collect Data, Harvest Spots, Index, Bravais, Refine, 确定晶胞参数，如图 7 所示：

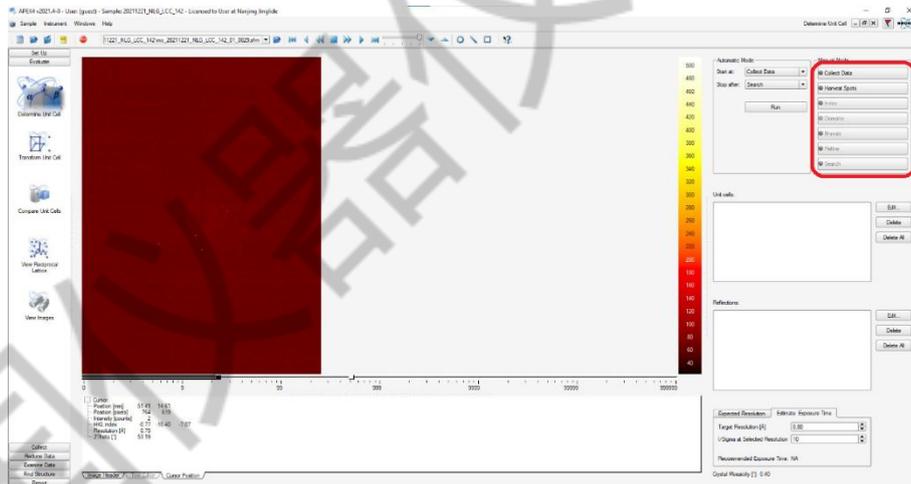


图7 确定晶胞参数

点击 Harvest Spots，进行获取衍射点。选择对应测试张数 Images per Run，调节合适信噪比 $\text{Min.I} / \sigma(I)$ 。同时可根据具体情况勾选 Smooth images 和 save only reflections that span images，如图 8a 所示。为了定出更准确的晶胞参数，确保收集的衍射点数目大于 100，如图 8b 所示。最后右下方点击 Harvest，得到用于确定晶胞参数的衍射点。

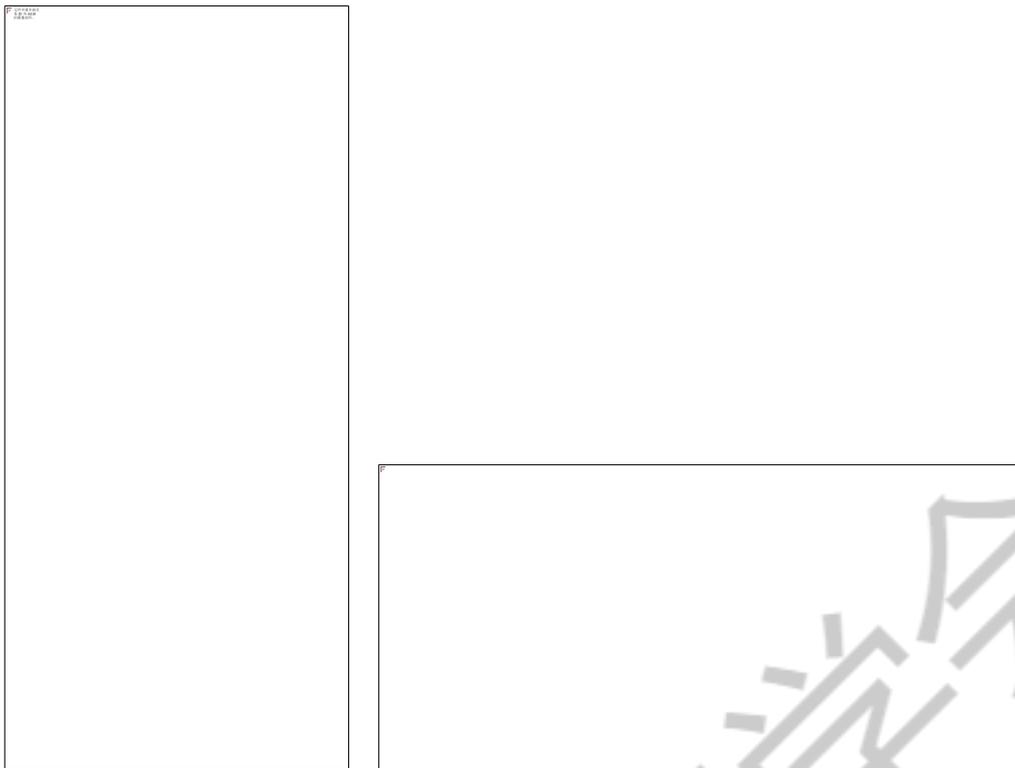


图8 a Harvest Spots 操作界面; b 衍射点数目

点击 **Index**，进行指标化。点击右下方 **Index**，程序会根据不同的算法给出得到初始的晶胞。可根据对应晶胞参数上 **Score** 的分数，选择推荐的晶胞参数，右侧可以看出单晶衍射的指标化率，如图 9 所示。指标化率超过 95% 是比较完美的单晶，实际测试中并非都能遇到完美的单晶，习惯上要求收录的衍射峰指标化率 75%~80% 以上，才可能得到比较好的解析结果。若发现单晶的指标化率较低，需要重新挑选样品进行测试，或在倒易空间 **RLATT** 中观察分析晶体的衍射问题。若此步骤中指标化率符合要求，即可点击 **Acceptt** 继续下一步。在选定晶胞参数以后，可点击 **Refine**，精修晶胞参数，获得相应的误差值，确保误差值尽量小。衍射图中，晶胞参数预测的衍射点的位置要和实际的衍射点相一致。



图9 单晶指标化率

点击右侧 **Bravais**，进行选择晶系。从下到上，对称性依次升高。合理的晶格类型显示为绿色，如图 10 所示。可根据 **FOM** 值和理论知识做出相应判断，选择合适的晶格类型，

点击 **Accept** 继续下一步。晶系的选取会影响着最终策略给出的收集范围，对称性高的晶格将会花费更少的时间完成测试。

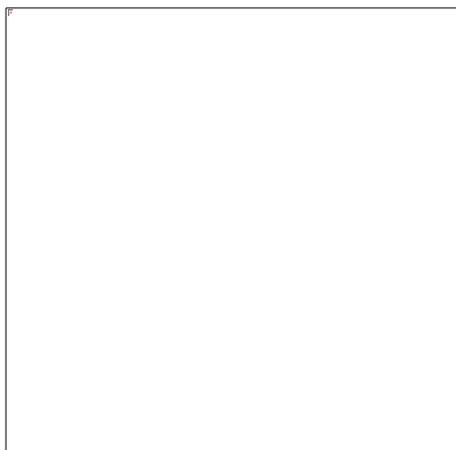


图 10 晶系选择

点击 **Refine** 按钮，根据所选晶系固定相应参数进行精修，如图 11a 所示。同时可以点击 **Histograms** 可看到相应的误差分布图表，如图 11b 所示。

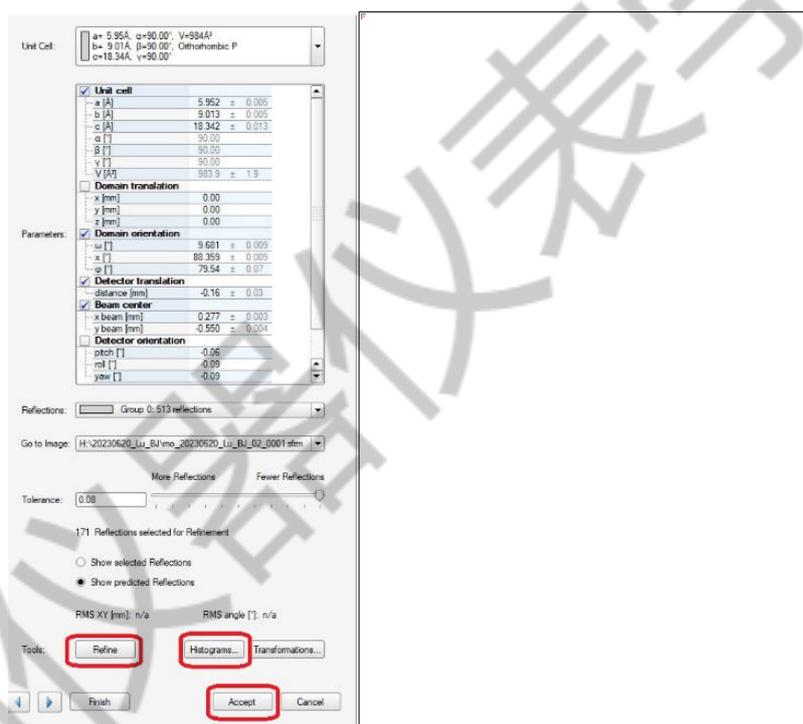


图 11 a 精修晶胞参数；b 误差分布图

2.7 测试策略设计

X 射线单晶衍射仪测量参数的选择应综合考虑多方面的因素应先根据样品属性情况选择合适的测试靶材，再设置数据收集所需要的参数。表 1 列出一一般测试常出现的场景下，推荐使用的测量参数。

表 1 单晶 X 射线衍射仪参考测量参数

X 射线光源	Mo	Cu
波长/Å	0.71	1.54
适用测试晶体情况	衍射强度较大、含重原子的化合物	衍射强度较弱的晶体、不含重原子的手性化合物
设置分辨率/Å	根据自身实验所需，无特殊要求 推荐 0.77	根据自身实验所需，无特殊要求 推荐 0.83
晶体与探测器间的距离/mm	40.00 ~ 240.00，不得低于收集策略给出的距离	40.00 ~ 240.00，不得低于收集策略给出的距离
扫描宽度/°	0.3 ~ 0.5	0.5 ~ 1
测量冗余值	≥3.0	≥3.0，不含重原子的手性化合物 测定手性需要更高的冗余度

单晶数据的收集策略不能一概而论，仪器软件会给出建议设置参数，但对于衍射较弱的样品通常此方案会出现设置分辨率不合适、曝光时间过长等情况，在耗费时间的同时可能会导致未达到所要测试的目标、衍射点过曝太多，数据无法使用等问题。测试人员需根据自身实验所需和晶体的实际情况设定目标分辨率，结合衍射点强度设定收集过程中的曝光时间。对应于软件上的操作，在策略模式下，根据设定选用的靶材、目标分辨率与对称性，如图 12 所示：



图 12 选择靶材、目标分辨率与对称性

设定距离、目标完整度和冗余度，如图 13a 所示，设定曝光时间与 image 角度，如图 13b 所示：

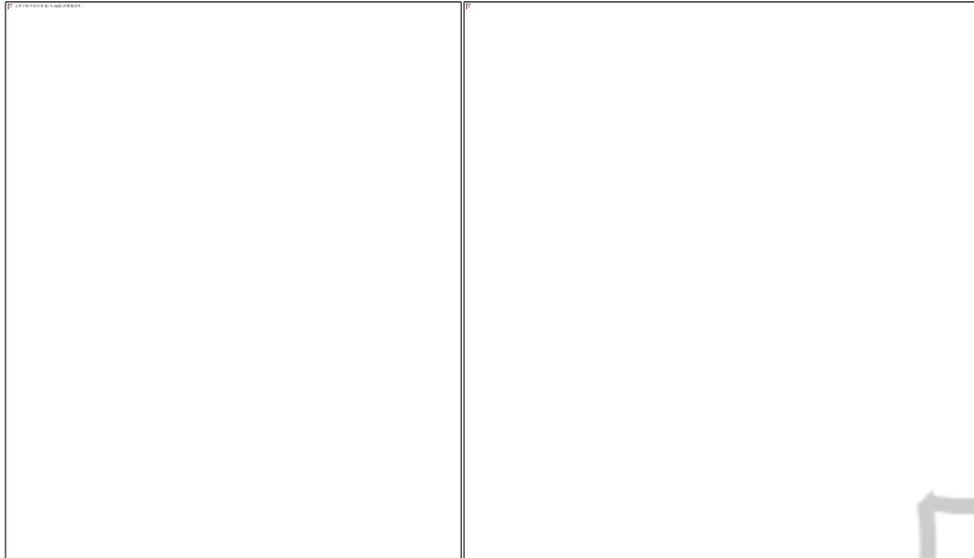


图 13 a 设定距离、目标完整度和冗余度；b 曝光时间与角度

计算最优策略，点击“Determine strategy”，若需要对策略进行修改，则点击“Edit”进行策略编辑，一般对于策略计算出冗余度较多的收集策略，可在本步骤删除多余的轮数，修改完毕后点击“Apply”应用，如图 14 所示：

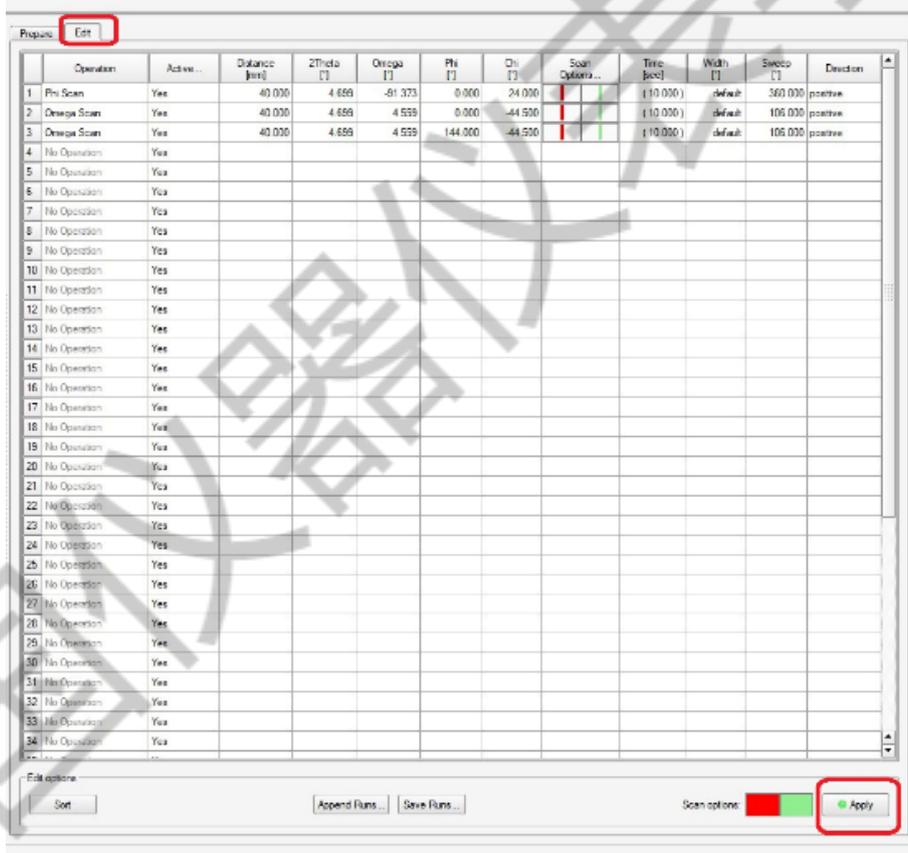


图 14 策略修改

运行数据收集策略：Collect 选项下点击 run Experiment ，然后 Append Strategy，依次

点击 Validate 和 Execute 执行收集，如图 15 所示：

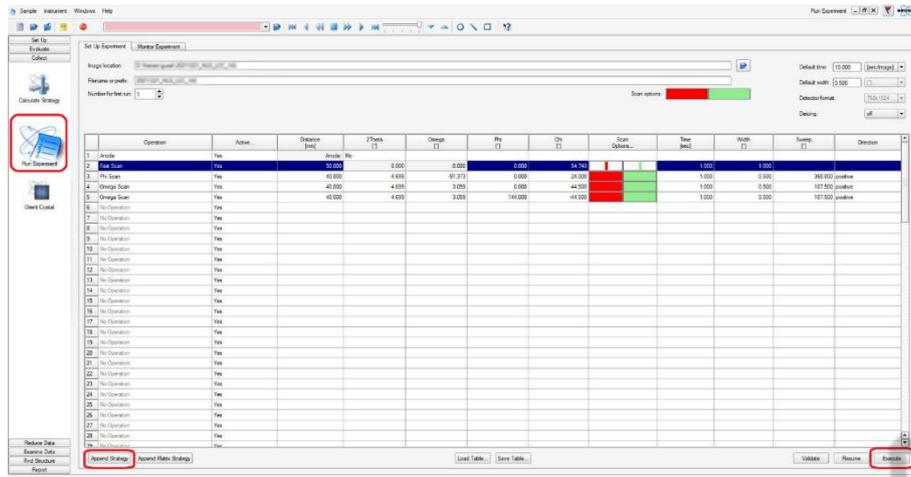


图 15 收集数据

2.8 X 射线单晶衍射数据（Bruker 仪器）数据还原流程

1) 积分数据

在 Reduce Data 模块下选择 Integration，进行数据积分，程序会根据实验给出推荐的积分分辨率，但是通常会先按照实际情况更改。点击 Find runs 选择需要积分的数据，点击 Choose 导入数据，点击 Integration Options，推荐选择 Use Best Plane Background 的扣背景方式，点击 Start Integration，开始积分。如图 16 所示：

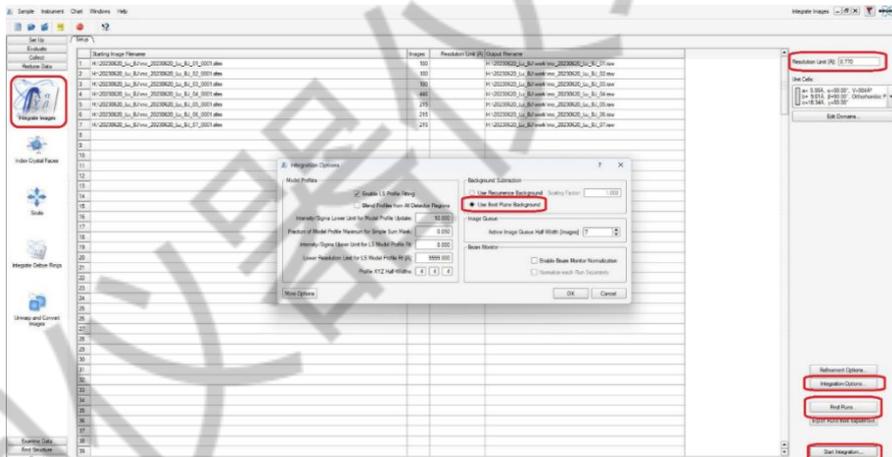


图 16 数据积分参数设置

界面跳转到积分反馈图表界面，注意左上角的 CC 值，如果过低，比如在 0.2 左右，则表明晶胞矩阵有严重问题，应当终止积分，查看问题，如图 17 所示。如衍射图上衍射点强度正常的，需要回到晶胞确定步骤查找问题，找到正确的晶胞参数。

积分完成后，需检查积分得到的结构的统计数据，如完整度，Rsym 值等。如完整度偏低，则需要调整积分参数已获得更高的完整度。如 Rsym 过高，则需要考虑晶系是否选择恰

当。

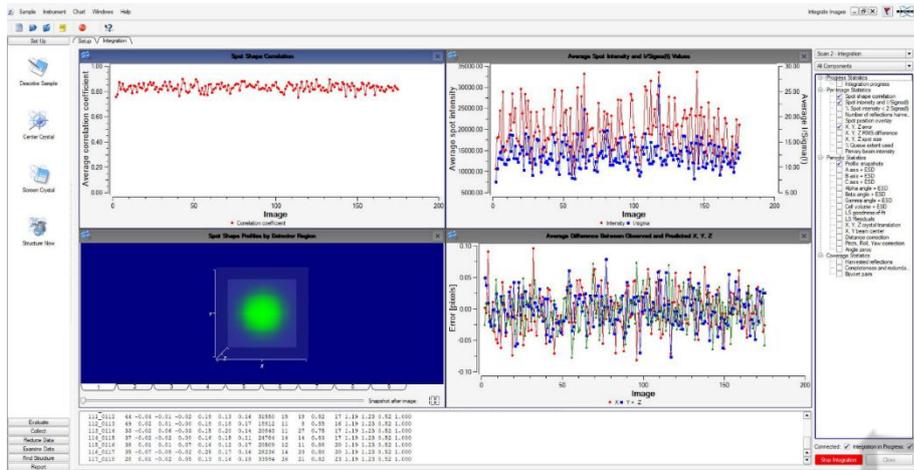


图 17 积分反馈图表

2)进行吸收校正

在 Reduce Data 模块下选择 Scale，进行数据处理、吸收校正，选择对应的 Laue Group 和 Point Group，一般软件会根据晶胞确定步骤信息默认选择正确选项。但如果前期晶胞指认错误，后期更改了晶胞的晶系，需要手动更改至正确选项。点击 Start，开始校正，若此时软件跳出弹窗，注意阅读弹窗信息，检查存在的问题。如果希望自动完成下面步骤，可直接点击 Finish。点击 Start 后到达界面，如图 18 所示。R-Values 应当快速降低收敛，越低越好，Mean-weight 应当升高直到收敛，如果 Mean-weight 小于 0.7，则数据可能有问题，需要仔细检查。点击 Next 进行到下一步。

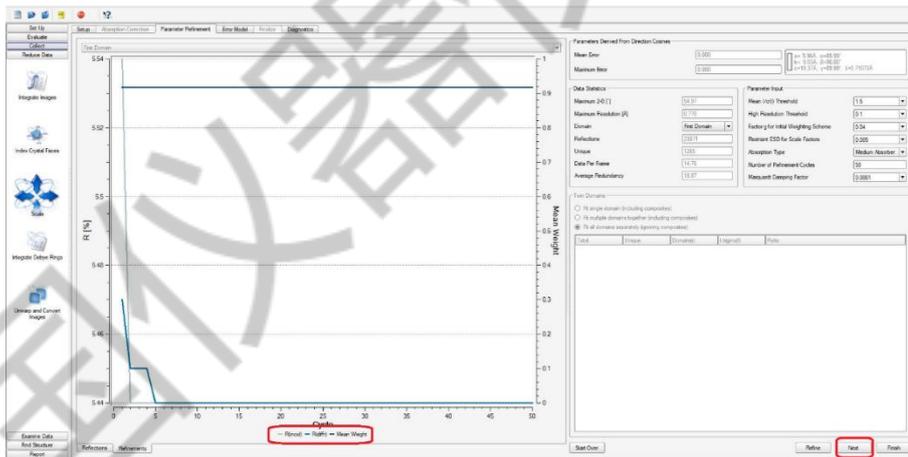


图 18 吸收校正步骤各参数

可查看每一轮数据的 Rint 值，将快扫的轮数勾选上 Fast Scan。如果某一轮数据的 Rint 值特别大，则可以将前面的勾取消，从而去除这一轮数据，修改后点击 Repeat Parameter Refinement 查看确保没有很多数据被 reject，点击 Finish，如图 19 所示。

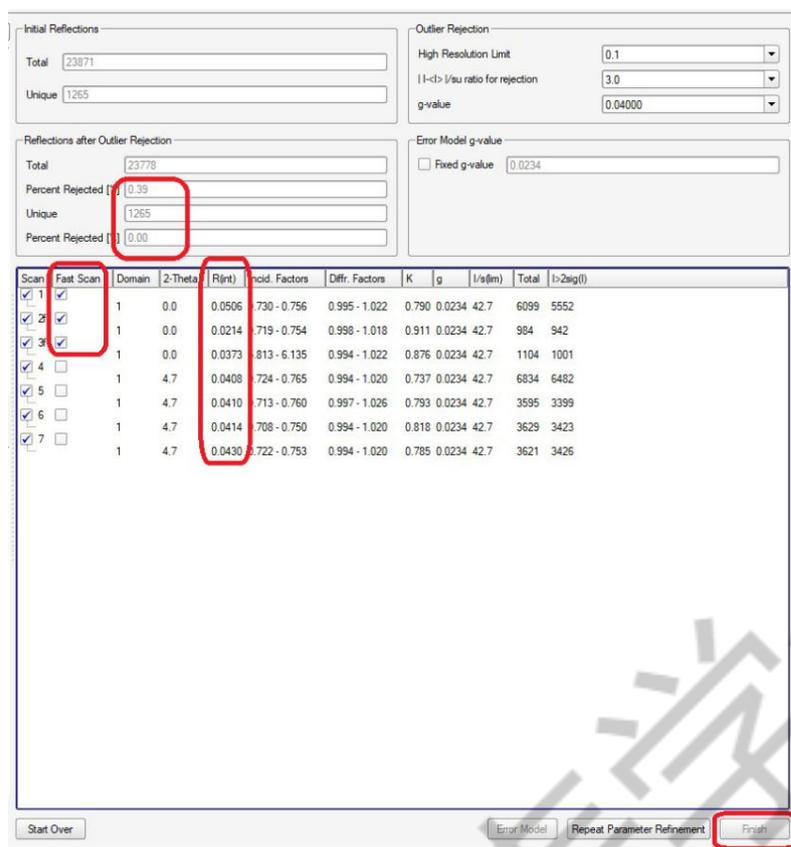


图 19 每轮数据校正反馈图表

至此完成了对衍射数据的还原过程，结果以 p4p、raw，hkl 等类型文件的形式保存，并包含数据处理的过程文件: .ls .abs 等。这些文件可以直接由晶体解析软件读取并使用。

3 总结与讨论

单晶测试分析与 X 射线粉末衍射、红外、核磁、液相等分析检测方法相比，对样品的状态要求更为严格。绝大部分单晶样品无法仅通过一般的合成反应或是纯粹的目标化合物纯化得到，而是需要通过摸索目标化合物的结晶条件培养出来。在样品选择上，尽量选择块状、透明、有规则的晶体。同时，单晶测试参数需要根据待测单晶的晶体质量进行合适的设置。

通常情况下，温度越低分子原子的震动越小，收集到的晶体数据质量越好，结构解析越容易，所以在有条件的情况下，尽量在低温下测试。不过，也有少数样品在低温下会被“冻坏”，表现为衍射照片的杂点明显增多，在这种情况下，可以通过改变温度，观察衍射点是否有所改善，而后确定温度进行测试。

单晶测试仪光源位置是固定的，测试过程中载晶台和检测器转动，所以在晶体安置时要保证晶体固定牢固，不会在转角时发生位置改变，有些单晶样品整体较小或者很薄，在晶体对心的过程中要多次调试，保证晶体始终能沐浴在 X 射线中。如果单晶位置偏差或晶体在

测试过程中滑落, 则会导致 X 射线照射不到晶体上, 收集到的衍射图没有意义。另外, 要保证晶体在测试过程中不要有晃动, 晶体晃动会造成数据不准确, 无法解析正确结构模型或数据无法精修。

数据收集策略中需要根据晶体对称性和分辨率进行计算设置。根据 Friedel 定律, 非手性三斜晶系收集半球即可, 单斜晶系只需略大于 1/4 球的范围。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。对于不含重原子且需要确定绝对构型的晶体, 最好选用铜靶进行测试, 多收集数据有利于提高结构数据的准确性。分辨率的设定根据自身所需而设, 分辨率设置的数值越小, 数据收集量越大, 数据的准确性越高。晶体中高角的衍射点会相对较弱, 可以增加曝光时间提高衍射强度, 保证中高角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范围, 保证最强衍射点不能过高, 在低角曝光时间可设置的相应短一些。此外, 晶胞较大、衍射点密集样品, 可考虑增大探测器距离、缩短扫描步幅进行改善。但距离增大可能导致衍射强度降低, 在实际测试过程中需综合进行考虑。

参考文献:

- [1] 乌尔福逊, M.M. X 射线晶体学导论[M]. 科学出版社, 1981.
- [2] 纪尼叶. X 射线晶体学[M]. 科学出版社, 1959.
- [3] 姜传海, 杨传铮. X 射线衍射技术及其应用[M]. 华东理工大学出版社, 2010.
- [4] 米尔本 G.H.W., Miblurm G.H.W. X 射线晶体学: 单晶体结构分析理论和实验导论[M]. 高等教育出版社, 1983.
- [5] 李树棠. X 射线衍射实验方法[M]. 冶金工业出版社, 1993.
- [6] 刘粤惠, 刘平安. X 射线衍射分析原理与应用[M]. 化学工业出版社, 2003.
- [7] 周上祺. X 射线衍射分析[M]. 重庆大学出版社, 1991.
- [8] 徐勇, 范小红. X 射线衍射测试分析基础教程[M]. 化学工业出版社, 2014.
- [9] 滕凤恩, 王煜明. X 射线分析原理与晶体衍射实验[M]. 吉林大学出版社, 2002.
- [10] 晋勇, 孙小松, 薛妃. X 射线衍射分析技术[M]. 国防工业出版社, 2008.
- [11] 胡林彦, 张庆军, 沈毅. X 射线衍射分析的实验方法及其应用[J]. 河北理工学院学报, 2004, 26(3): 83-86.
- [12] 陈小明, 蔡继文. 单晶结构分析原理与实践[J]. 科学出版社, 2007.
- [13] 布鲁克 AXS 公司—专业 X 射线解决方案的提供者[J]. 冶金分析, 2014, 34(6): J0005-J0005

- [14]李国武,熊明,施倪承,等.SMART APEX—CCD X 射线单晶衍射仪的粉晶衍射新技术及应用[J].地学前缘, 2003,02,041.
- [15]Bruker AXS Enters Technology Joint Venture for Solid State X-Ray Detector Technology [J] . Bulk Solids Handling: The International Journal of Storing, Handling and Transporting Bulk . 2003, 4
- [16] X-ray, photo-ESR and optical spectroscopy studies of ZnS_xSe_(1-x) solid solutions doped with Co [C] . T. P. Surkova, V. R. Galakhov, M. Godlewski, International Conference on II-VI Compounds . 2004

中国兵器工业集团