

第一章 结构解析基本过程

一、XPREP 子程序运行

在单晶 X 射线衍射后,经过数据还原可得到多个还原文件。保留其中 3 个文件: *. _ls、*. raw 和 *. p4p。应用这 3 个文件就可以进行后面的解析工作。其中 *. _ls 里有晶胞测定时的衍射参数,用于填写最终的 CIF 文件,*. raw 和 *. p4p 文件用于结构解析。此处以 sample1 数据为例论述解析过程。

(1) 如图 1. 1. 1 所示,双击桌面上的 Shelx1 程序图标 → 点击 Project → 点击 New 选项。

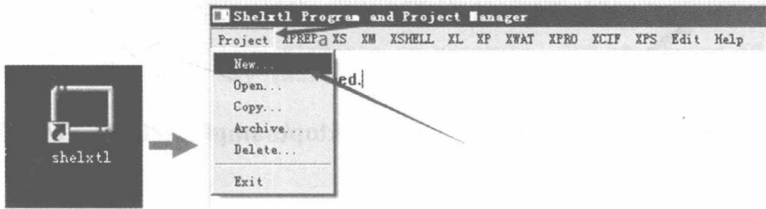


图 1. 1. 1

(2) 在如图 1. 1. 2 所示的弹出界面上,点击箭头 a 所指处找到 sample1 数据文件夹 → 单击箭头 b 所指处,选中 *. raw 文件 → 在箭头 c 所指处输入工作名称(不能跟已经建立的工作名称重复) → 点击箭头 d 所指处的“打开”选项。

(3) 如图 1. 1. 3 所示,单击箭头 a 所指处的 XPREP,运行 XPREP 子程序。首先查看信噪比——信噪比为 12. 34(图 1. 1. 4),基本可以判断数据质量很好。

(4) 如图 1. 1. 5 所示,默认一路回车,直至出现空间群选项。CFOM 值一般小于 10。CFOM 值小于 5 的空间群通常比较可信。此处程序选 B,回车。

(5) 如图 1. 1. 6 所示,一路回车至需输入元素符号界面(如果 *. p4p 文件里有元素信息,这一步可继续回车),输入元素符号 MnOCNH(元素符号区分大小写,符号间可不用空格)。

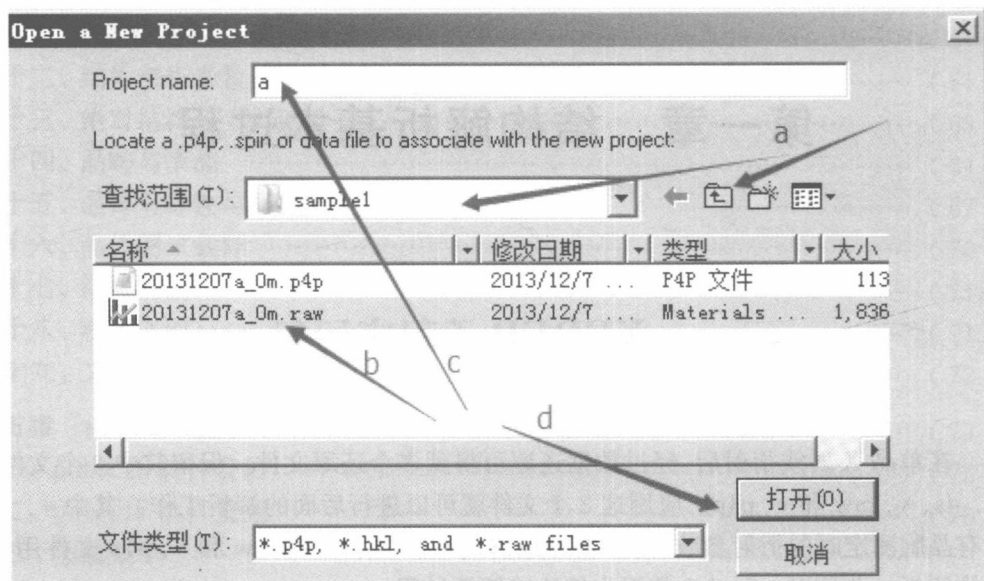


图 1.1.2



图 1.1.3

** Data multiplied by 0.1000 to bring onto reasonable scale **

7315 Reflections read from file 20131207a_0m.raw

Mean (I/sigma) = 12.34

信噪比

Lattice exceptions:	P	A	B	C	I	F	Obv	Rev	All
N (total) =	0	3657	3661	3666	3660	5492	4884	4887	7315
N (int>3sigma) =	0	1312	1387	911	0	1805	1836	1843	2701
Mean intensity =	0.0	191.8	203.9	57.6	0.8	151.1	201.5	204.7	199.5
Mean int/sigma =	0.0	12.1	13.0	5.5	0.4	10.2	12.6	12.9	12.5

Select option [I]:

图 1.1.4

Mean $|E^*E-1| = 0.885$ [expected .968 centrosym and .736 non-centrosym]

Systematic absence exceptions:

	61/65	62=31	63	-c-	--c
N	13	0	13	416	234
N I>3s	0	0	0	1	163
<I>	0.4	0.0	0.4	0.7	265.9
<I/s>	0.3	0.0	0.3	0.4	22.9

Identical indices and Friedel opposites combined before calculating R(sym)

Option	Space Group	No.	Type	Axes	CSD	R(sym)	N(eq)	Syst. Abs.	CFOM
[A] R3c		#161	non-cen	1	80	0.033	1435	0.4 / 22.9	3.91
[B] R-3c		#167	centro	1	61	0.033	1435	0.4 / 22.9	2.74

Select option [B]: █

图 1.1.5

XPREP Ver 6.10 W95/98/NT/2000 Copyright Bruker-AIS 2000

?Current formula is: ?

** Bad formula **

Enter formula; numbers follow elements or brackets, 2nd character of element name must be lower case, may include: Me, Et, Pp, Bu, Ph, or Cp:

MnOCNH█

图 1.1.6

(6) 如图 1.1.7 所示,一路回车至要输入输出文件名界面,为了方便输入“a”。

[D] Read, modify or merge DATASETS	[C] Define unit-cell CONTENTS
[P] Contour PATTERSON sections	[F] Set up shelxtl FILES
[H] Search for HIGHER metric symmetry	[R] RECIPROCAL space displays
[S] Determine or input SPACE GROUP	[U] UNIT-CELL transformations
[A] Apply ABSORPTION corrections	[T] Change TOLERANCES
[L] Reset LATTICE type of original cell	[Q] QUIT program

Select option [F]:

Output file name (without extension) [: a █

图 1.1.7

(7) 如图 1.1.8 所示,回车至要生成新 hkl 文件选项→输入“y”(新版 XPREP 中

默认为“y”,可直接回车) → 回车 → 回车,结束 XPREP 运行,关闭界面。

```
TITL a in R-3c
CELL 0.71073   8.3368   8.3368   22.9022   90.000   90.000   120.000
ZERR   21.00   0.0005   0.0005   0.0019   0.000   0.000   0.000
LATT   3
SYMM -Y, X-Y, Z
SYMM -X+Y, -X, Z
SYMM Y, X, 0.5-Z
SYMM X-Y, -Y, 0.5-Z
SYMM -X, -X+Y, 0.5-Z
SFAC C O MN
UNIT 21 21 21
TEMP 23.000
TREF
HKLF 4
END
```

Do you wish to (over)write the intensity data file a.hkl ? [N]: **Y**

图 1.1.8

(8) 如图 1.1.9 所示,解析文件夹内新生成 a. hkl、a. ins、a. pcf 和 a. prp 4 个文件。之后运行 XS 子程序。

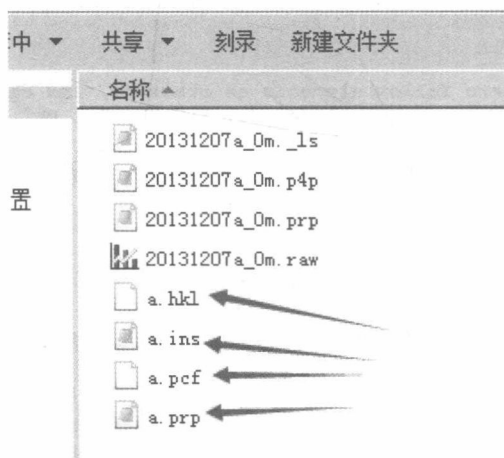


图 1.1.9

注意:

① 除了 *. _ls、*. raw 和 *. p4p 3 个文件外,经过仪器测试程序校正,还给出了 *. hkl 文件。可以用 *. hkl 和 *. p4p 两个文件进行解析。

② 如果没有 *. p4p 文件,可以手动输入晶胞参数,或者在文本里输入晶胞参数,制作一份软件运行所需的 *. p4p 文件。

二、XS 子程序运行——结构初解

紧接 XPREP 运行之后,运行 XS。

(1) 如图 1.2.1 所示,点击 Project → 点击 New 选项。

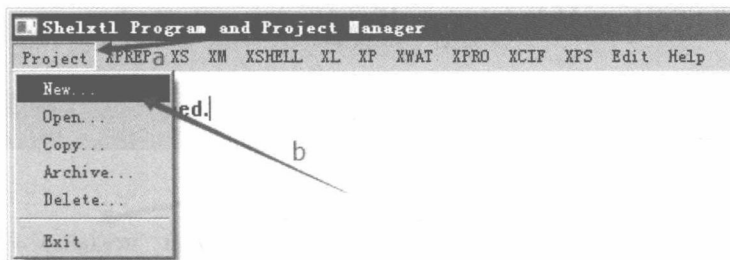


图 1.2.1

(2) 如图 1.2.2 所示,在弹出的界面上点击箭头 a 所指处的解析文件夹→单击箭头 b 所指处,选中 XPREP 运行生成的 a.hkl 文件→在箭头 c 所指处输入工作名称(不能跟已经建立的工作名称重复,此处输入“aa”)→点击箭头 d 所指处的“打开”选项。

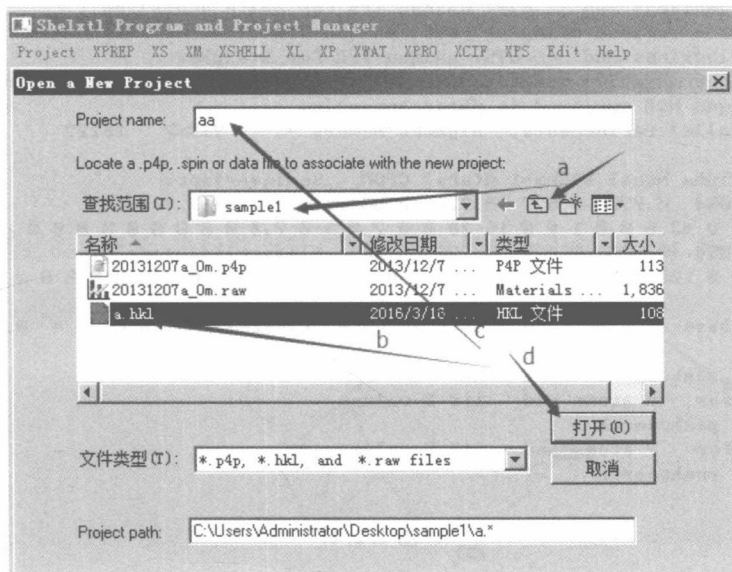


图 1.2.2

(3) 如图 1.2.3、图 1.2.4 所示,单击 XS,运行 XS 子程序。当 R_{int} 、 R_{sigma} 值在 0.1 以下, R_E 值在 0.5 以下时,结构解析出来的希望比较大。



图 1.2.3

```

Read instructions and process reflection data
Data:      338 unique,      321 observed      R(int) = 0.0533      R(sigma) = 0.0215
Systematic absence violations:      1      Bad equivalents:      14
ESEL Emin 1.200      Emax 5.000      Delu 0.005      renorm 0.700      axis 0
OMIT s 4.00      2theta(lim) 180.0
INIT nn 8      nf 16      s+ 0.800      s- 0.200      wr 0.200
PHAN steps 10      cool 0.900      Boltz 0.400      ns 57      mtpv 40      mnqr 10
TREF np 256.      nE 57      kpscal 0.900      ntan 2      wn -0.950
FMAP code 8
PLAN npeaks -7      del1 0.500      del2 1.500
MORE verbosity 1
TIME t 9999999.

```

```

56 Reflections and      674. unique IPR for phase annealing
56 Phases refined using      675. unique IPR
56 Reflections and      675. unique IPR for R(alpha)
14 Unique negative quartets found,      14 used for phase refinement
14 Unique NQR employed in phase annealing
128 Parallel refinements, highest memory =      935 /      18227

```

```

Try      Ralpha Nqual Sigma-1 M(abs) CFOM      Seminvariants
1335249. 0.084 -0.970 0.577 0.976 0.084* *****
Freq: 0 0 0 0 43 0 0 0 1 0 0 16 28 0 0 7 0 6 0 7 0 0 0 0 0 0 0 0 / 128
1190185. 0.084 -0.970 0.577 0.976 0.084 *****
Freq: 0 0 0 0 100 0 0 0 1 0 0 27 52 0 0 15 0 8 0 15 0 0 0 0 0 0 0 0 / 256

```

256. Phase sets refined - best is code 1335249. with CFOM = 0.0835

```

Fourier and peaksearch
RE = 0.400 for      4 atoms and      118 E-values
Fourier and peaksearch
RE = 0.369 for      7 atoms and      118 E-values
Fourier and peaksearch

```

图 1.2.4

(4) 点击任意键关闭界面,后续运行 XL 子程序。

三、XL 子程序运行——结构精修

紧接着 XS 运行之后,运行 XL 进行原子指认,做结构精修。

(1) 如图 1.3.1 所示,点击 XSHELL,打开的界面中,系统已经指认金属原子 Mn。此处 Q1 为 C,Q2 为 O,先指认这两个 Q 峰。Q 峰编号越小,越可能为真实原子;Q 峰编号越大,越可能为“鬼峰”,无真实原子存在。

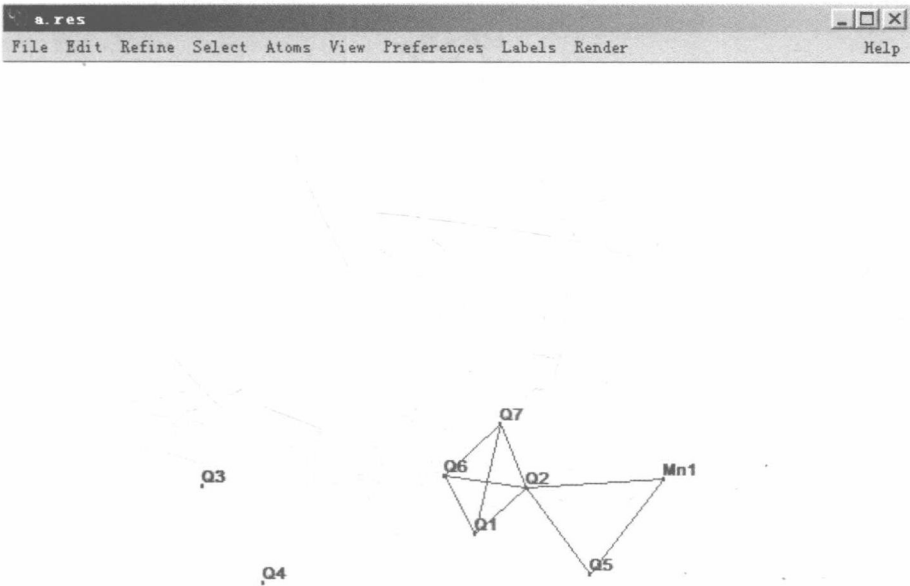


图 1.3.1

(2) 如图 1.3.2 所示,光标移动至 Q2 上,当光标变为十字光标时,按下 S 键,选中 Q2。

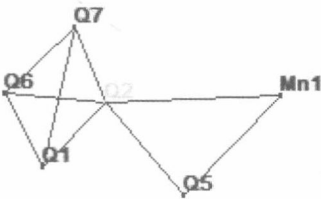


图 1.3.2

(3) 如图 1.3.3 所示,点击 Labels→点击 Group Lables...。

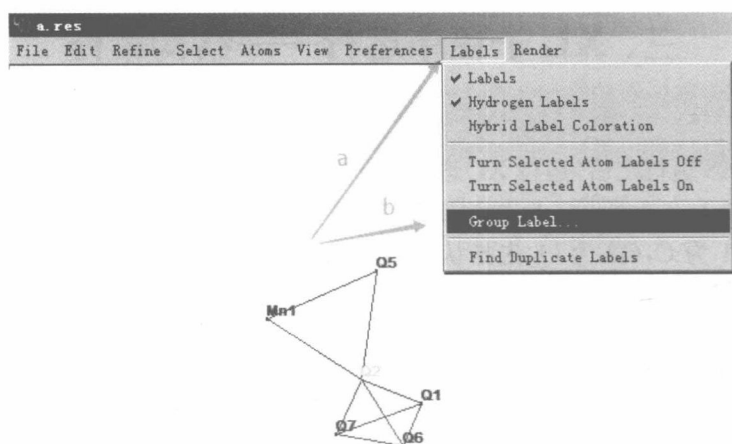


图 1.3.3

(4) 如图 1.3.4 所示,在弹出的界面上点击 EI,点击元素 O,选择目标元素,单击后元素选择界面关闭。

原子应有序命名,不可乱定。

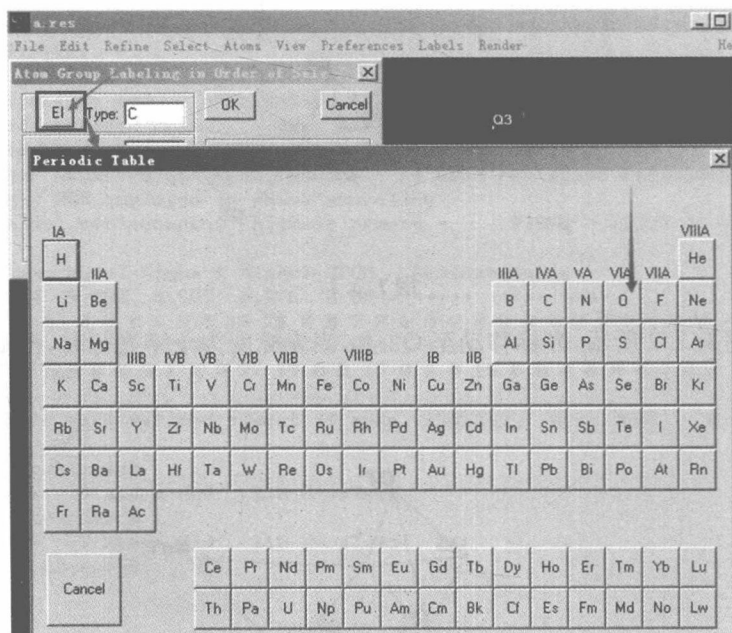


图 1.3.4

(5) 如图 1.3.5 所示,在箭头 a 所指处输入起始编号(默认为 1)后,点击在箭头 b

所指处的 OK, Q2 即被指认为 O1。

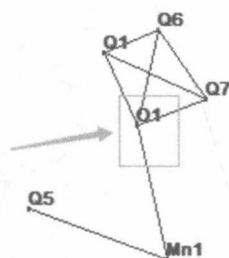
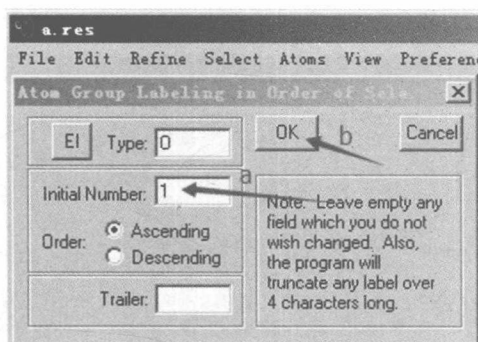


图 1.3.5

(6) 如图 1.3.6 所示,用相同方法将 Q1 指认为 C1。

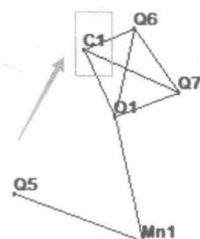
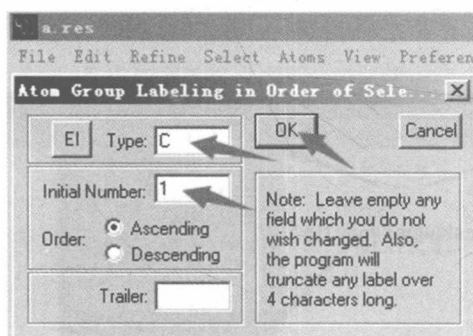


图 1.3.6

(7) 如图 1.3.7、图 1.3.8 所示,点击 Edit→Kill all Q-Peaks,删除其他全部 Q 峰。

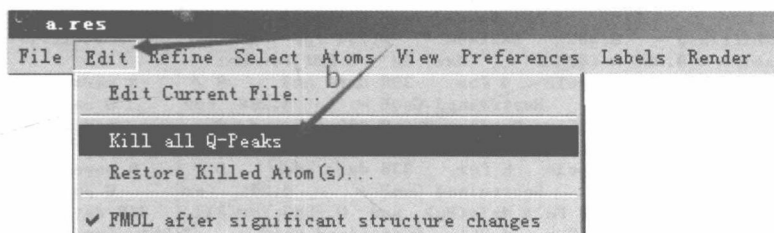


图 1.3.7



图 1.3.8

(8) 如图 1.3.9 所示,点击 File→Save,保存文件,然后点击右上角的×,关闭界面。

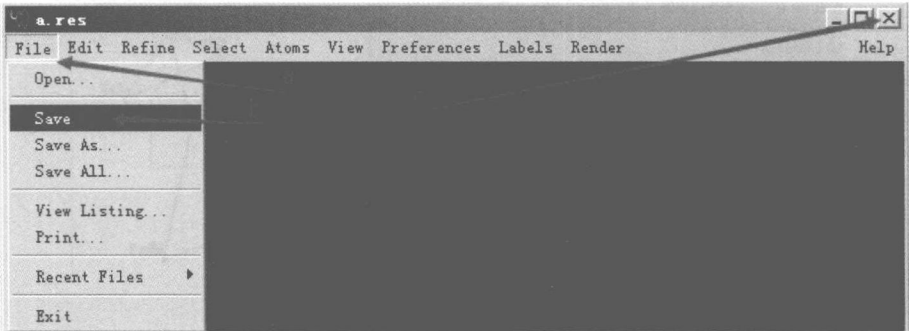


图 1.3.9

(9) 如图 1.3.10、图 1.3.11 所示,回到 Shelxtl 主界面,选择 Edit→Copy. res→.ins,点击 XL 进行第一次精修。

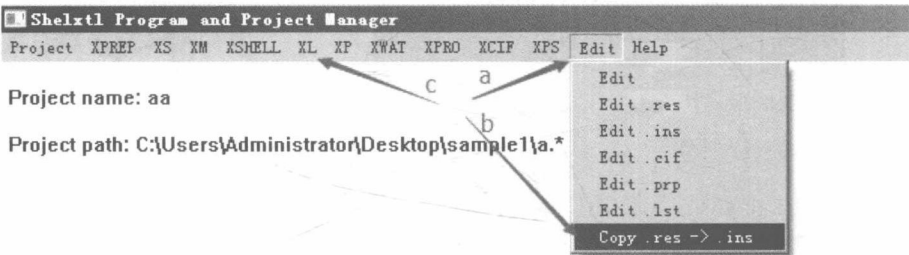


图 1.3.10

```
wR2 = 0.4430 before cycle 3 for 338 data and 8 / 8 parameters
GoF = S = 4.213; Restrained GoF = 4.213 for 0 restraints
Mean shift/esd = 0.387 Maximum = -0.754 for z O1 at 12:19:18
Max. shift = 0.008 Å for Cl Max. dU = -0.001 for Mn1
wR2 = 0.4437 before cycle 4 for 338 data and 8 / 8 parameters
GoF = S = 4.258; Restrained GoF = 4.258 for 0 restraints
Mean shift/esd = 0.116 Maximum = -0.286 for z O1 at 12:19:18
Max. shift = 0.002 Å for Cl Max. dU = 0.000 for Cl
wR2 = 0.4438 before cycle 5 for 338 data and 0 / 8 parameters
GoF = S = 4.261; Restrained GoF = 4.261 for 0 restraints
R1 = 0.1513 for 318 Fo > 4sig(Fo) and 0.1543 for all 338 data
wR2 = 0.4438, GoF = S = 4.261, Restrained GoF = 4.261 for all data
R1 = 0.1542 for 338 unique reflections after merging for Fourier
Highest peak 6.38 at 0.6667 0.3333 0.0305 [ 3.40 Å from O1 ]
Deepest hole -0.93 at 0.0433 0.1944 0.0533 [ 0.50 Å from O1 ]

*****
+ a finished at 12:19:18 Total elapsed time: 0.1 secs +
*****
```

图 1.3.11

(10) 如图 1.3.12、图 1.3.13 所示,点击 XSHELL,打开 XSHELL 界面,按照上

述原子指认方法,将界面上的 Q1 指认为 C2, Q2 指认为 N1。

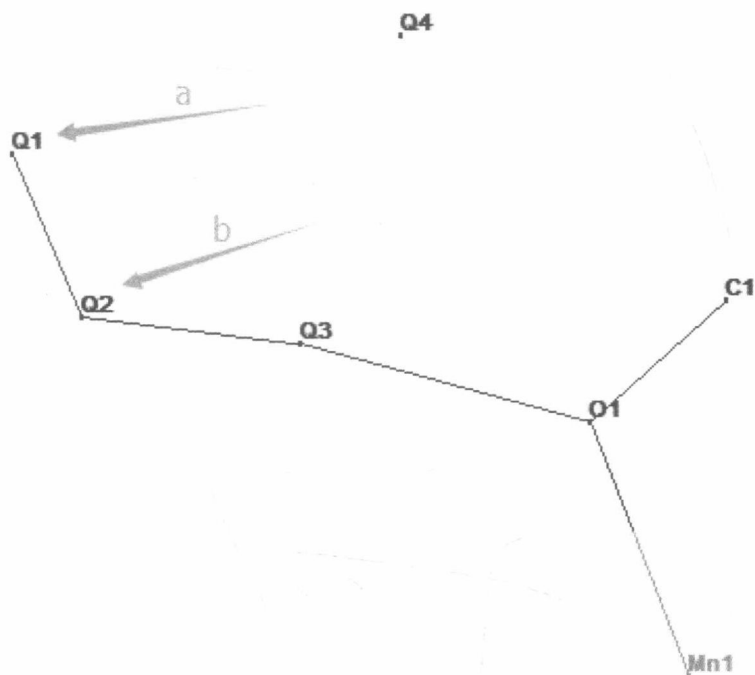


图 1.3.12

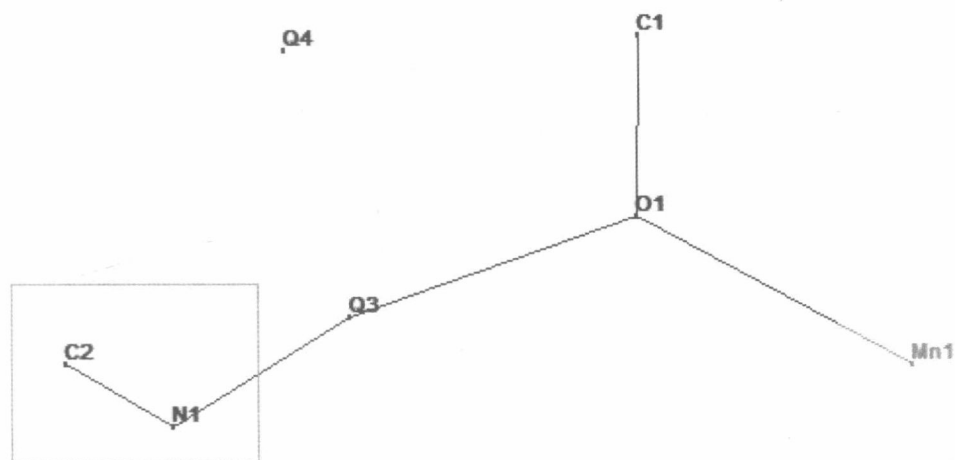


图 1.3.13

(11) 如图 1.3.14 所示,将光标移动至 Q3 上,在其变为十字光标时,按下 K 键,删除 Q3。用同样方法删除 Q4 等其他 Q 峰。

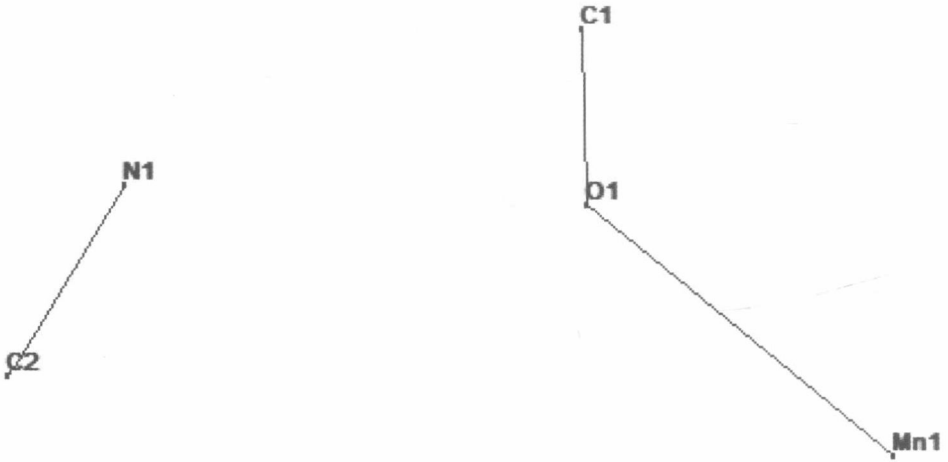


图 1.3.14

(12) 点击 File→Save,保存文件,然后点击右上角的×,关闭界面。回到 Shelxtl 主界面,选择 Edit→Copy . res→. ins,点击 XL 进行第二次精修。

之后删除全部 Q 峰,点击 File→Save,保存后关闭 XSHELL,选择 Edit→Copy. res→. ins,点击 XL 进行第三次精修。此时残余电子密度(Highest peak, Deepest hole)已经在 1 附近(图 1.3.15),可认为非氢原子已经基本指认完全,可进行各项异性精修。

Mean shift/esd = 0.591	Maximum = -2.310 for x N1	at 15:02:13
Max. shift = 0.054 Å for N1	Max. dU = 0.014 for N1	
wR2 = 0.2405 before cycle 4 for 338 data and 12 / 12 parameters		
GooF = S = 1.112;	Restrained GooF = 1.112 for 0 restraints	
Mean shift/esd = 0.395	Maximum = 1.560 for U11 N1	at 15:02:13
Max. shift = 0.030 Å for N1	Max. dU = 0.011 for N1	
wR2 = 0.2376 before cycle 5 for 338 data and 0 / 12 parameters		
GooF = S = 1.096;	Restrained GooF = 1.096 for 0 restraints	
R1 = 0.0772 for 318 Fo > 4sig(Fo) and 0.0794 for all 338 data		
wR2 = 0.2376, GooF = S = 1.096, Restrained GooF = 1.096 for all data		
R1 = 0.0793 for 338 unique reflections after merging for Fourier		
Highest peak 0.98	at 0.2407 0.9824 0.0364 [0.54 Å from O1]	
Deepest hole -1.65	at 0.6667 0.3333 0.0833 [0.82 Å from N1]	

图 1.3.15

(13) 点击 XSHELL,打开 XSHELL 界面,删除全部 Q 峰,点击 File→Save,保存后关闭 XSHELL。回到 Shelxtl 主界面,点击 Edit →Copy . res→. ins (图 1.3.16)。将新信息保存到 a. ins 文件中。在 Shelxtl 主界面上,点击 Edit→选择 Edit. ins,打开 INS 文件(图 1.3.17)。

(14) 在 INS 文件里,UNIT 行的下面输入“anis”(图 1.3.18),保存后关闭文件,

之后点击 XL 进行第四组非氢原子各次迭代。

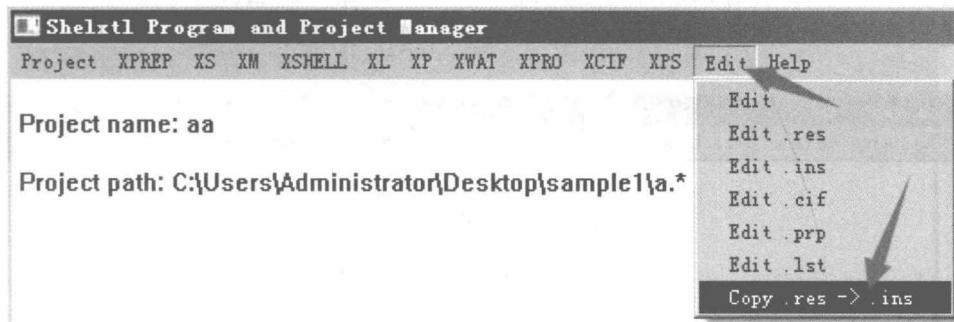


图 1.3.16

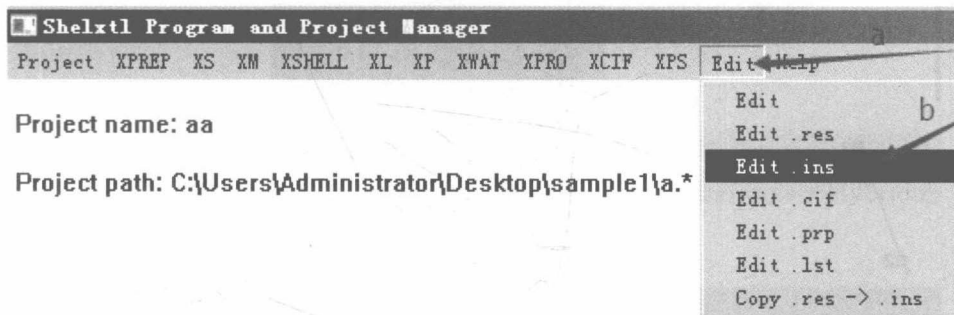


图 1.3.17

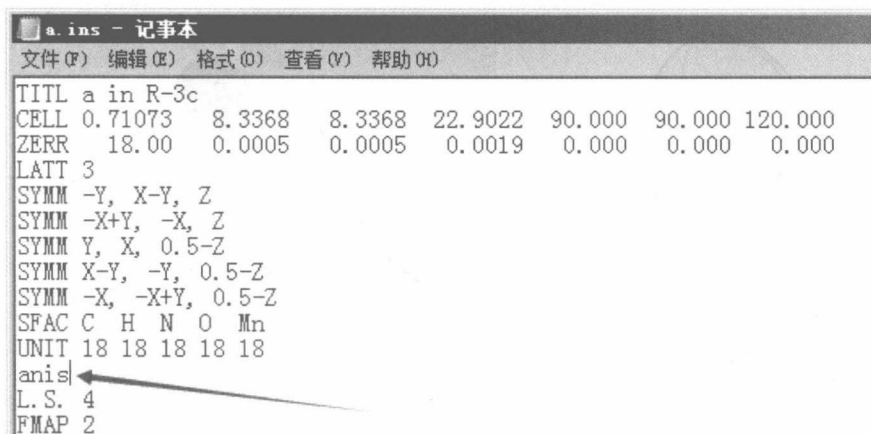


图 1.3.18

(15) 如图 1.3.19、图 1.3.20 所示,精修完毕,打开 XShell,删除所有 Q 峰 → 右键点击空白处,在弹出的界面上点击 Thermal Ellipsoid,会发现原子呈现椭球状。不进行各项异性精修就点击 Thermal Ellipsoid 是不会出现椭球的。

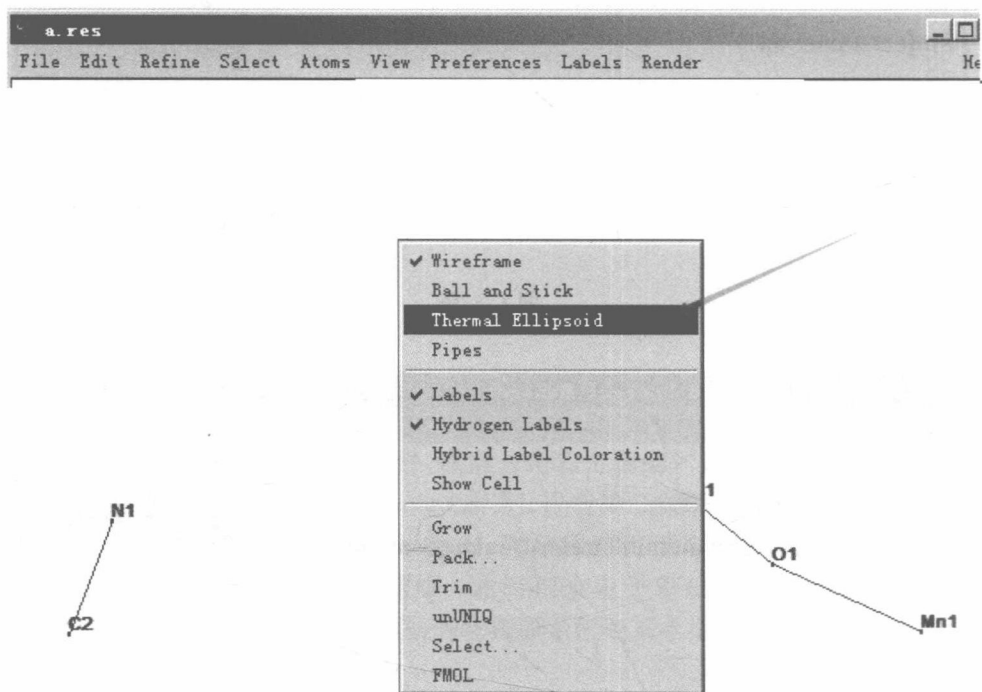


图 1.3.19

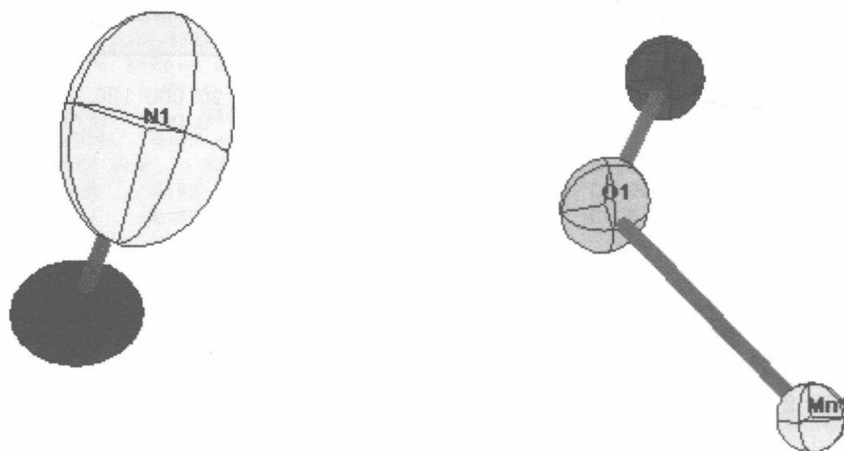


图 1.3.20

(16) 如图 1.3.21 所示,在 XSELL 界面中,右键点击空白处,在弹出的界面上,点击 Wireframe,回到点线图状态。

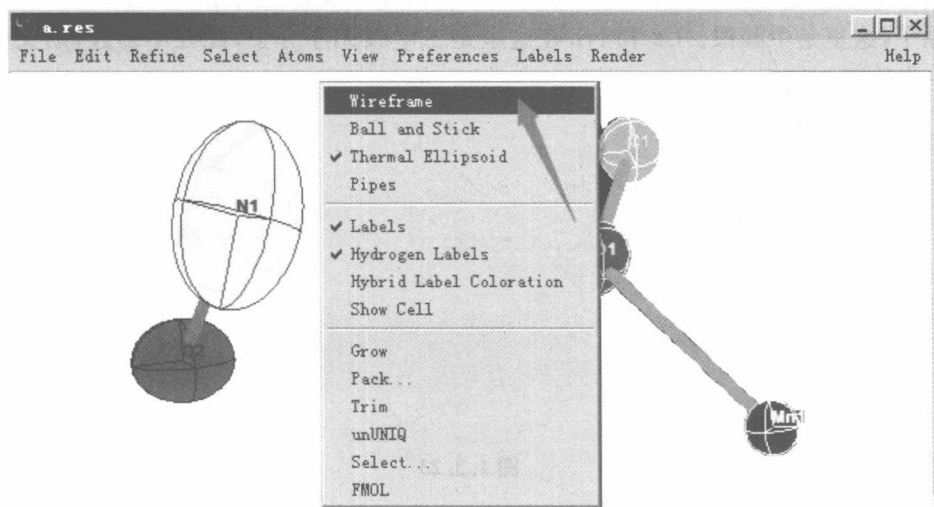


图 1.3.21

(17) 下面进行理论加氢。在 XSELL 界面下,依次点击 Atoms→Hybridize All (图 1.3.22、图 1.3.23)。

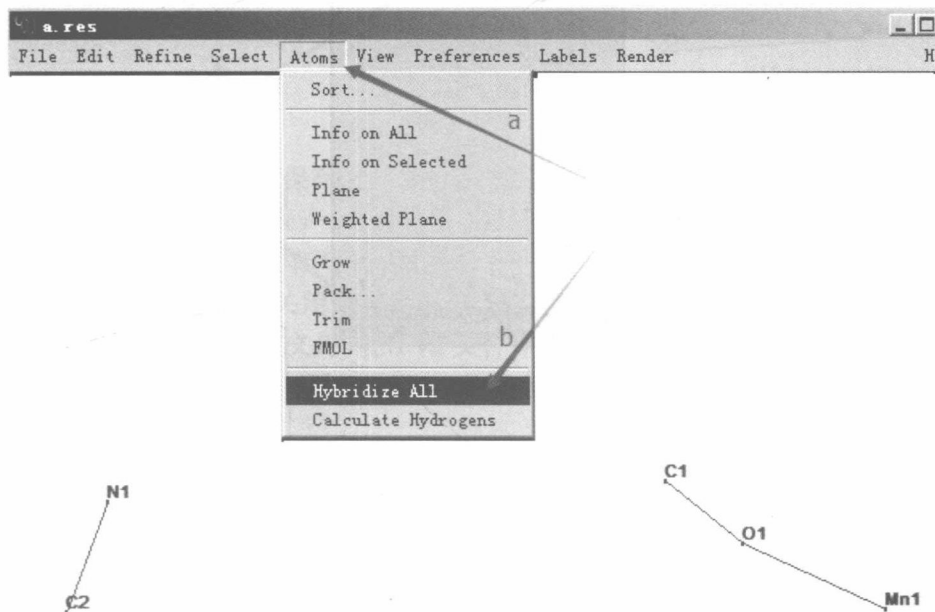


图 1.3.22

(18) 结果如图 1.3.24、图 1.3.25 所示,在计算机屏幕上显示蓝色的为 sp^3 杂化,显示橘红色的为 sp^2 杂化,显示深红色的为 sp 杂化(颜色请读者自行上机查看)。XSHELL 界面下,点击 Atoms→Calculate Hydrogens,加上氢原子。在 C1 上加一个 H 原子,这里是甲酸根。C2 和 N1 在这里是二甲胺无序分子,此处不多述,后文会做进一步论述。

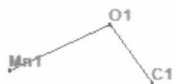


图 1.3.23

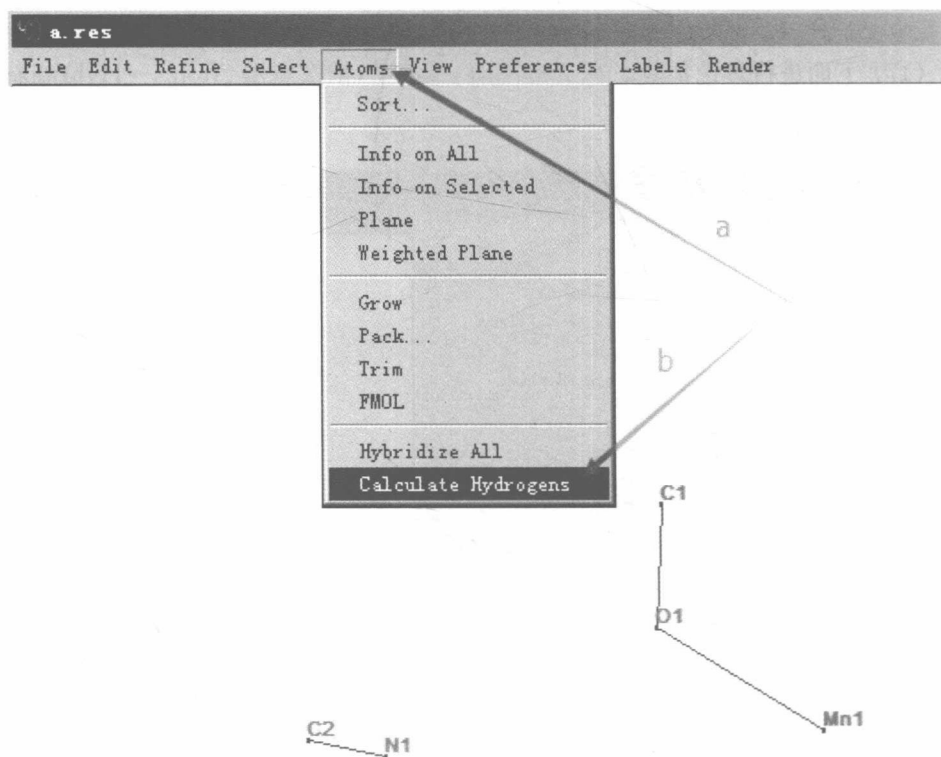


图 1.3.24

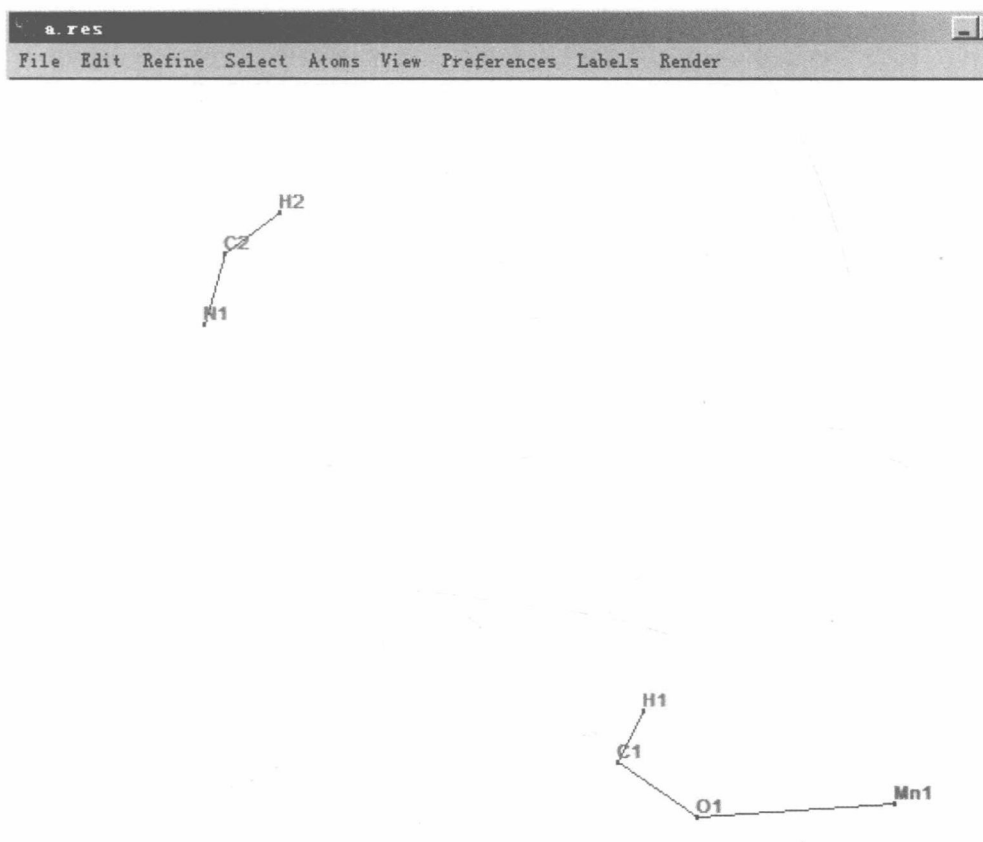


图 1.3.25

(19) 点击 File→Save, 保存文件, 然后点击右上角的×, 关闭界面。回到 Shelxtl 主界面, 选择 Edit→copy . res→. ins, 点击 XL 进行第五次精修。

打开 XSHELL, 删除所有 Q 峰, 删除 C2 上的 H2 原子, 点击 File→Save, 保存文件, 然后点击右上角的×, 关闭界面。回到 Shelxtl 主界面, 点击 Edit→copy . res→. ins, 按前述方式打开 INS 文件, 在 INS 文件中 UNIT 行的下面加上 conf、acta, 在 BOUND 行的后面加上 \$h (图 1.3.26)→保存后关闭 a. ins, 点击 XL 进行第六次精修。

(20) 精修后文件夹中会生成一个新的 *.cif 文件。CIF 在今后发表文章时通常是要提交给期刊的, 也可用来申请 CCDC 号。此轮精修 GooF 值为 1.3, 还要继续精修。保存信息, 回到 Shelxtl 主界面, 点击 Edit→Copy . res→. ins, 打开 a. ins 文件, 在 UNIT 行下再加入“omit 0 51”指令, 保存后回到 Shelxtl 主界面, 点击 XL 进行第七次精修。精修后 R_1 、 wR_2 、残余电子密度均正常, GooF 值为 1.285, 有点偏大 (图 1.3.27)。