

晶体结构解析步骤

(基于 SHELXL97 结构解析程序和 DOS 版 SHELXTL 画图软件。在 DOS 下操作)

- 注意: 1. 每一个晶体数据必须在 D: /STRUCT 下建立一子目录(如 D: \STRUCT\AAA), 并将最初的数据备份一份于 AAA 目录下的子目录 ORG;
2. 此处用了 STRUCT.BAT 批文件, 它存在于 C: \根目录下, 内有 path=c: \nix; c: \exe; d: \ struct; c: \windows\system32 (struct 为工作目录, exe 为 SHELXL97 程序, nix 为 SHELXTL 画图)
3. 在了解 DOS 下操作之后, 可在 WIN 的 WINGX 界面下进行结构解析工作, 画图可用 XP 或 DIAMOND 软件进行。

一. 准备

1. 检查是否有 inf、dat 和 f2(设为 sss.f2) 文件
2. 用 EDIT 或记事本打开 dat 或 inf 文件, 并于记录本上记录下相关数据(下面所说的记录均指记录于记录本上):
 - ⊕ 从% crystal data 项中, 记下晶胞参数及标准偏差(cell); 晶体大小(crystal size); 颜色(crystal color); 形状(crystal habit); 测量温度(experiment temperature);
 - ⊕ 从R merge项中, 记下 $R_{int} = ?.???? \%$;
 - ⊕ 从 total reflections 项中, 记下总点数;
 - ⊕ 从 unique reflections 项中, 记下独立点数

3. 双击桌面的 DOS 图标(或 Win2000 与 WinNT 的“命令提示符”)
4. 键入 STRUCT(属于命令, 大小写均可。下同)
5. 进入欲处理的数据所在的文件夹(上面的1-2工作也可在这之后进行)
6. 键入 XPREP sss.f2 (屏幕显示 DOS 的选择菜单)
7. 选择[4], 回车(下记为<cr>)
8. 输入晶胞参数<cr> (建议在一行内将 6 个参数输入, 核对后<cr>)
9. 一系列运行(对应的操作动作均为按<cr>)之后, 输入分子式(如, Cu₂S₀4N₂C₄H₁₂。此分子式仅为估计之用。注意: 反应中所有元素都应尽可能出现, 以避免后续处理的麻烦) <cr>
10. 退出XPREP运行之前, 机器要求输入文件名, 此时一定要输入文件名, 且不与初始的文件名同名。另外, 不要输入扩展名。如可输入aaa <cr>
11. 检查是否产生有 PRP、PAR 和 INS 文件 (PRP 文件内有机器对空间群确定的简要说明)
12. 更名: REN aaa.f2 aaa.hkl
13. 用EDIT或记事本打开aaa.ins文件, 在第二-三行中, 用实际的数据更改晶胞参数及其偏差 (注意: 当取向改变了, 晶胞参数也应随之对应), 波长用实际波长。

二. 解结构

1. 键入 SHELXS aaa 或 XS aaa, <cr> (INS 文件中, TREF 为直接法, PATT 为 Patterson 法)

2. XP, <cr> (进入 XP 程序) (可能产生计算内址冲突问题, 注意选择处理)
3. READ or REAP aaa <cr> (aaa.res 为缺省值, 若其它文件应是文件名.扩展名, 如 aaa.ins)
4. FMOL, <cr> (不要 H 原子时, 为 FMOL LESS \$H, 或 FMOL 后, KILL \$H, <cr>) (读取各参数, 屏幕上显示各原子的键合情况)
5. MPLN/N, <cr> (机器认为最好取向)
6. PROJ, <cr> (随意转动, 直至你认为最理想取向)
7. PICK, <cr> (认为合理的位置投相应原子, 如 C 原子键入 C8, 注意序号不能重复; 不合理的用<cr>剔除, 暂时不确定用空格键放弃, 完成或不再投原子时键入"/")
8. SORT <cr> (排序) 如, SORT \$Cu \$N \$C \$H <cr>
9. FILE aaa, <cr> (保存文件)
10. EXIT, <cr> 或 QUIT, <cr> (退出 XP 程序)
11. 打开 aaa.ins, 删去原子序号之前的 HKLF 4 这一行以及机器自动产生的 REM 行(借助 WINGX 界面不会产生这一问题)
12. 键入 SHELXL aaa <cr> (此时的目的是用 Fourier 峰和差值 Fourier 峰找其它原子)
13. 用 EDIT 或记事本打开 aaa.LST 文件(查看 Fourier 峰的大小, 记住峰值大于 $5e/\text{\AA}^3$ 以上的峰如 Q1-Q8; 如果前一次处理中有误, 可能提示一些信息于文件中, 请注意处理, 去误存真)
14. 进行 15-23 步, 投 Qn (Fourier 峰较大者)

15. 重复 25~27 步骤, 直到解出完整结构模型(过程中可打开 LST 文件查看进行情况)

三. 结构修正

16. 用 EDIT 打开 aaa.ins, 并完成:

⊕ 删去原子序号之前的 HKLF 4 这一行(修正时, 不允许在原子序号前有 HKLF 4; 但 HKLF n 可放在 END 的前一行), 以及机器自动产生的 REM 行;

⊕ 在 UNIT 行后加入 TEMP ?? (单位已设为 °C) 一行;

⊕ 加入 SIZE (晶体的三维尺寸 ???? ???? ????), 单位已设为 mm) 一行;

⊕ 在 MERG 2 前加 REM; 在 OMIT 4 前加 REM

17. 键入 SHELXL aaa <cr>

18. 用 EDIT 打开 aaa.res, 并将 END 后的 WGHT 行移到 FVAR 行之后, 另存为同名的 INS 文件作为输入的指令文件

19. 重复 30~31 步骤, 完成同性修正。每一次修正后, 均可打开 LST 文件查看运行情况。认为合理时, COPY aaa.res zzz.res <cr> (另存文件, 以备用)。必要时, 记下同性(此时)的 R_1 和 wR_2 因子(不要求完全收敛)

20. 用 EDIT 打开 aaa.res, 并将 END 后的 WGHT 行移到 FVAR 行之后, 并在原子序号之前加入单独的 ANIS n 一行(ANIS 为异性修正, n 为原子个数, 可根据情况设定), 存为同名的 INS 文件(覆盖了原 INS 文件)

21. SHELXL aaa <cr>

打开 LST 或 RES 文件，不合理时，修正 INS 文件 ANIS n 的 n ，重复进行 32~33 步，直到合理后

1. 进行第 36 步
2. 进入 XP 程序，并加 H。对 C、N 可理论加 H，指令为 HADD<cr>; 对其它原子，则需采用 Fourier 加 H，即第 16 步为 REAP aaa <cr>，第 20 步时投 H 原子
3. FILE aaa, <cr> (保存文件)
4. EXIT, <cr> (退出 XP 程序)
5. 用 EDIT 打开 aaa.ins，并完成：
 - ⊕ 更改 BOND 0.5 为 BOND \$H
 - ⊕ 将各个 H 原子移到相应原子之后，在 H 原子前加 AFIX $n3$ 一行，H 原子之后加 AFIX 0 一行(有关 n 的规定，请查看 SHELXL 说明书);
 - ⊕ 删去原子序号之前的 HKLF 4 这一行(修正时，不允许在原子序号前有 HKLF 4)，以及机器自动产生的 REM 行;
 - ⊕ 如果非 N、C 原子仍不能找出 H 原子，可提高 PLAN 后的数值(残峰多一点)
6. 重复 29~30 和 34~38 步，继续修正，以致 H 尽可能全部找出(如果实在找不出，应在记录本上说明具体情况)
7. 重复 29~30 步，直到 R1 收敛，Shift/error 最小(0.00?)，残余峰小 ($<1e/\text{Å}^3$)。此时，结构精修工作完成。**强烈建议将这时的文件另存一备份(可覆盖同性备份文件)，COPY aaa.res zzz.res**

四. 氢键查找

氢键查找有多种方法, 这里只是操作最简单的机器自动产生方法

8. 用 EDIT 打开 aaa.res, END 后的 WGHT 行移到 FVAR 行之后, 并在 UNIT 行后加入 HTAB 一行, 存为同名的 INS 文件(覆盖了原 INS 文件)

9. SHELXL aaa <cr>

10. 打开 LST 文件, 记录下 H 键情况。并将 H 键情况拷贝到 RES 文件中的原子序号之前、BOND 之后, 并将它们编成 HTAB O2 N2-\$1 形式(\$1 为对称性代码, 用 EQIV 在 HTAB 之前定义), 存编辑后的 RES 文件为 INS 文件(覆盖了原 INS 文件)

11. SHELXL aaa <cr>

12. 用 EDIT 打开 LST 文件, 核查用 HTAB a b 产生的 H 键是否全了和准确(和机器 HTAB 产生的 H 键对比)(用 HTAB a b 产生的 H 键和用机器 HTAB 产生的 H 键的差别在于前者可直接写入 CIF 文件中并在以后的处理中自动产生 H 键表, 而后者不能; 同时, 有时机器 HTAB 产生的 H 键不合理, 如一个给体同时与三个或以上受体产生 H 键, 这必须依据 H 键的键长和键角用人工 HTAB a b 方式挑出正确的)

13. 记录下 H 键情况, 以备画图之用

五. 产生晶体学表

14. 用 EDIT 打开含 H 键命令的 aaa.res, 并完成:

⊕ END 后的 WGHT 行移到 FVAR 行之后;

⊕ 去掉 LIST 行;

⊕ 在 UNIT 行之后加 ACTA 一行(以产生晶体学文件 CIF 和 FCF)

⊕ 在 ACTA 行之后加 TEMP (测量温度) (21° C, 为 TEMP 21)、SIZE 各一行

可在 CONF 前加 REM

⊕ 另存为同名的 INS 文件 (覆盖了原 INS 文件)

1. SHELXL aaa <cr> (运行之后将产生 CIF 和 FCF 两个文件)
2. 用 EDIT 打开 CIF 文件, 输入晶系、空间群、颜色、形状、总衍射点数和 Rint 等参数
3. CIFTAB aaa (键入命令之前, 可先关闭打印机, 以免产生错误动作)

T<cr>

...

注意: 实验室统一规定, 晶体学数据文本文件统一存为aaa.TXT; 衍射点文件统一为aaa.SFT

4. 用 EDIT 打开 aaa.res, 在 ACTA 命令前加 REM, 以免产生误操作, 增加 CIF 文件 48 步的编辑工作。至此, 结构解析工作基本完毕 (结构解析还包括最小二乘平面的计算 MPLA、画图等工作)

六. 画结构图

5. 进行 15~19 步骤。其中, 17 步为 READ ZZZ.RES (RES 可省。ZZZ.RES 为 H 键产生前的文件)

6. 画 ORTEP 图: JOIN 5 \$H; LABL 1 550; TELP 0 -50

7. 画堆积 (PACKING) 图: MATR n ($n = 1, 2$ 或 3); PBOX; PACK (其中有许多操作, 最后记得选 sgen/mol 后退出); LABL 1 330; TELP CELL

8. 画特殊图

实验室对原子的颜色和线条 (ATYP) 统一规定为:

ATYP n \$atom: $n=1$ for C; 2 for
O; 3 for N; 4 for V, Mo or W;
 $n=5$ for Cu, Ni, etc. 8 for Cl or X; 3 for
tetrahedron 7 for octahedron.

注意: 画图的指令很多, 可通过HELP获得帮助。每一图都应输入一文件名, 文件名应一目了然。如: BALL为球棒图; ELL50 (.PLT)为ORTEP图; PKA为沿a轴的投影图; PKB为沿b轴的投影图; PKC为沿c轴的投影图; HA为沿a轴的H氢键图; 1D为一维链图等。如果是随意的, 应在记录本上记下对应文件名的意义。

说明: 在写论文时, 作为初稿, 可用XP的VIEW/W 命令在屏幕上显示图后, 用拷屏方法先嵌于文中。作为正式稿, 则采用其它方式插入图。常用方法有三: 一是将图打印出来, 指令为XP下的DRAW ELL50 (ELL50 为PLT文件), 后扫描成TIFF文件; 二是XP下的DRAW ELL50.PLT文件为HPL文件, 后在WINGX下转化为PS文件, 再用PHOTOSHOP转化为TIFF文件; 三是直接在DIAMOND下直接作图, 并将图拷贝到PHOTOSHOP转化为TIFF文件。三种方法各有优缺点, 第一种方法的PLT图文件很小, 是TIFF文件的 $1/10 \sim 1/100$, 且图像清晰, 但要外部扫描。第二种方法将可在计算机

内直接操作，不需要纸，但产生了两个较大的图文件HPL和TIFF，且转成黑白图时原彩色图不清晰。第三种方法的最大优点是图像艳丽(也可设置成黑白图)，适于画多面体图和制作幻灯片，但其指令较多，且文件非常庞大，在计算机存储空间足够大时是很好的一种方法。(一般稿件要求提供TIFF图或EP图，晶体学期刊要求提供HPL图)

七. 晶体学表 WORD 表格化

9. 从 WORD 打开 aaa.txt 文件，用表格相关命令将之转化为 WORD 表格，并另存为 aaa.doc 文件

aaa.ins 文件的格式(常用)

TITL --title up to 76 characters

CELL--wavelength in Å and unit cell in Å & degree

ZERR--Z(number of molecule = unite-content/molecule-formula),
cell esd's

LATT--lattice type

SYMM--symmetry operators

SFAC--to define scattering factor numbers

UNIT--unit cell contents in the same order

SIZE--crystal dimensions, e.g. SIZE 0.61 0.039 0.023

TEMP--temperature, e.g. temp 22

L.S. n --n cycles full-matrix least-squares

ACTA--CIF-output, bonds, Fourier peak search

OMIT h k l --to suppress bad reflections

BOND \$H(/0.5)--including H(/ or non-H) in bond lengths/angles tables

CONF--all torsion angles except involving H

EQIV \$1 -x+1, -y+1, -z-- symmetry operation

HTAB--H-bonds will be listed in the LST file

HTAB a d--(a is the acceptor, d is the donor. This command can code H-bonds into the CIF file.)

HFIX m7 or m3--(7 for rotating model, 3 for riding model, and m see 'help HADD')

BIND a b--to join atoms a and b

RTAB H..D--to list the distance of H and D (e. g., RTAB H..D H1 O2-\$1)

RTAB AHD--to list the angle of H bonding (e. g., RTAB AHD N1 H1 O2-\$1)

MPLA n atom1 atom2 ...-- to list the derivation of plan (<0.03Å basic plane, <0.07 near plane, >0.07Å out of plane)

FMAP n--Fo-Fc Fourier (when n<0, hole peaks will also be found)

PLAN n--no. of peak list

EXTI-- to refine an isotropic extinction parameter

SWAT-- to calculate the solvent effect

ANIS n -- to convert n atoms from isotropically to anisotropically

WGHT--weighting scheme

FVAR--over scale and free for U(H). When partial occupancy, it will be more than 2 values.

Atom name , SFAC number x y z, U(iso) or Uij. The program automatically generates special position constraints.

AFIX mn--(see HFIX)

AFIX 0

HKLF 4-- to read h, k, l F_o^2 , $\sigma(F_o^2)$ from .hkl data file

END

详细的说明可参阅 SHELXL97 说明书或陈小明编著的《单晶结构分析》