

# 尖端科技單晶 X 光繞射儀的 CCD 偵測系統

## State-of-the-Art Single-Crystal X-Ray Diffractometer CCD System

王素蘭

Sue-Lein Wang

CCD X 光二維偵測系統大幅度改寫了單晶數據蒐集的速度、準確度、數據品質與解析度，使更小的晶體及更困難的結構得以分析。本文將介紹 CCD X 光偵測器的發展過程及特殊功能，並以各種數據說明它所帶來的方便性與優勢，以及非傳統單晶繞射儀不易解決的困難晶體結構實例。

The area detector CCD system revolutionized the speed, accuracy, resolution, and quality for single crystal X-ray intensity data collection, thus allowing crystallographic analysis for smaller and more complex structures. In this report, we will introduce the advancement of CCD detectors, unique functions as well as its enhanced utility and matchless problem-solving capacity through actual cases.

### 一、前言

在科技掛帥的二十一世紀，各種新穎材料物質不斷的被合成開發與應用。它們具有前所未有的功能性，可以製作各式元件，促使鑑定技術不斷的晉級；在此同時，可被鑑定的物種與性質寬度也大幅增加。在此循環過程中，最基本而不可或缺的就是物質結構的研究，唯有結構被充分瞭解後，方能有效的掌控新物質的性質與功能而加以應用。研究三度空間結構最直接有效的方法就是單晶 X 光繞射 (single-crystal X-ray diffraction) 法<sup>(1)</sup>。利用 X 光繞射實驗，收集單晶樣品中各組晶面 (crystal planes) 的

繞射強度，經過解決相位 (phase solution) 及結構精算 (structure refinement) 等分析過程<sup>(2,3)</sup>，一般就可得到詳細的晶體結構資料，包括晶格常數 (cell constants)、空間對稱群 (symmetry space group)、化學式 (chemical formula)、密度 (density)、原子的結晶學位置 (crystallographic site)、熱擾動溫度因子 (thermal parameter)、鍵結長度與鍵角 (bond length and bond angle)、以及原子間的連接關係 (atomic connectivity)。

在二維的面偵測器 (area detector) 問世前，單晶 X 光繞射實驗是相當費時的。因為傳統的單晶繞射儀常配備閃爍型點偵測器 (point detector)，一次曝



圖 1. 配備在 X8 APEX 系統上最新型的 CCD X 光二維偵測器 APEX II。

光只能偵測一個繞射點 (reflection point, 一組晶面產生的繞射) 強度, 一般收集速度為每小時 80–100 個繞射點; 因此對一個具有中等大小晶格單元體積 (unit cell volume,  $V \sim 2000 \text{ \AA}^3$ )、具三斜晶系 (triclinic) 的樣品, 要收集一套足夠定出結構的繞射數據, 至少需要五天繞射儀的時間; 此外, 由於單晶繞射儀的稀有性及晶體結構分析知識的不普遍, 因此要獲得一個像樣的晶體結構分析結果, 往往是費力費時, 成為研究進行中的一個瓶頸。但是, 這個現象在過去的十年間已逐漸舒緩。現在單晶繞射儀收集數據的速度, 已因配備 CCD (charge-coupled device) 面偵測器而達到前所未有的快速, 其靈敏度至少是

以往閃爍型偵測器的十倍以上, 而且一次曝光可以偵測投影在二維空間的所有繞射點強度。晶體數據的測量時間已縮短至數小時的範圍 (表 1)。因此, 單晶繞射儀的速度已不再是結構分析研究的瓶頸。本文中將介紹最新型的 APEX II X 光面偵測器、它的特殊功能、比較 APEX 與其他兩型 CCD SMART 1000、SMART 1K 的性能差異; 最後並以實例說明目前配備 APEX II 偵測器的 X8 APEX 單晶繞射儀系統 (圖 1) 的卓越性能。

## 二、CCD X 光偵測器的發展沿革與特性

CCD X 光面偵測器是一項嶄新的技術, 曾獲得美國 1994 年前一百大最佳研發獎 (R&D 100 Award), 其原型機始於 1993 年 1 月。雖然較 IP (image plate) 面偵測器晚數年發展出來, 但是自 1994 年 3 月 SMART 1K CCD 單晶繞射儀系統正式發表後, 小分子結構分析 (small molecule structure analysis) 的研究數量幾乎在一夕間數倍成長; 在其後短短的數年內, 配備 CCD 面偵測器的單晶繞射儀系統的需求遽增, 銷售數量也急速的超越了過往二十五年 (1969–1994) 的總數。第二代 CCD 面偵測器 SMART 1000 在 1997 年 12 月發表; 第三代的偵測器 SMART APEX 在 1999 年 8 月發表。目前最新型的 APEX II 偵測器於 2004 年 3 月發表, 是夢幻機種 (dream machine) X8 APEX 繞射儀系統上標準的配備。

| (I) 1K CCD Detector (Area Detector)   |   |                                       |                      |            |
|---|---|---------------------------------------|----------------------|------------|
| 數據收集時間 $\approx$ (曝光時間 / frame + 讀出時間*) $\times$ no. frames   |   |                                       |                      |            |
| 6.5 / 10.7 h  | 10 s  | 1271 <sup>a</sup> / 2082 <sup>b</sup> |                      |            |
| 10.0 / 16.5 h   | 20 s  |                                       |                      |            |
| 13.5 / 22.3 h   | 30 s  | * $\approx$ 8.5 s                     |                      |            |
| 17.0 / 28.1 h   | 40 s  | <sup>a</sup> coverage $\sim$ 88%      |                      |            |
| 24.0 / 33.7 h   | 60 s  | <sup>b</sup> coverage $\sim$ 96%      |                      |            |
| (II) Scintillation Counter (Point Detector)   |   |                                       |                      |            |
| D. C. time  | $N^c$ (total # reflns) $\approx 33.5 (\sin\theta_{\max}/\lambda)^3 \cdot V$ |                                       | speed <sup>d</sup>   |            |
| 20~72 h <sup>e</sup>  | 14000   | $2\theta_{\max} = 50.0^\circ$         | $2000 \text{ \AA}^3$ | $\sim$ 100 |
| 30~104 h <sup>e</sup>   | 20800   | $2\theta_{\max} = 57.5^\circ$         | $2000 \text{ \AA}^3$ | $\sim$ 100 |
| <sup>c</sup> $N \approx 7\text{--}10.4 \text{ V}$ (per sphere); <sup>d</sup> no. reflns per hour; <sup>e</sup> maximum 4 octants. |   |                                       |                      |            |

表 1. 面偵測器與點偵測器的數據收集時間。

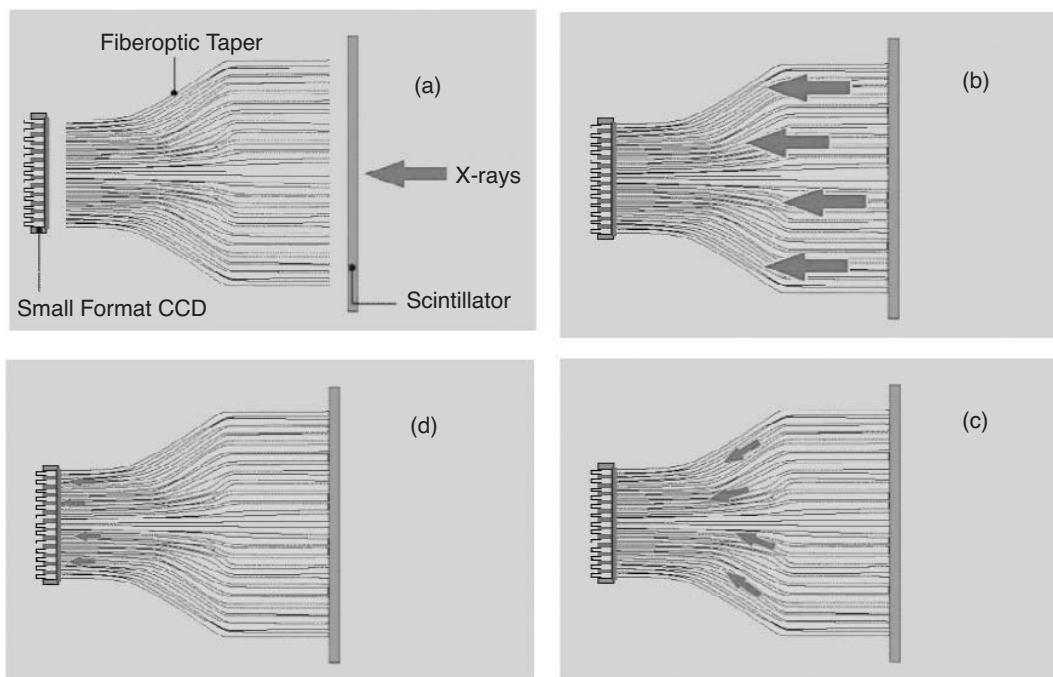


圖 2. 使用尖錐光纖設計的 1K CCD 偵測器：X 光感應路徑依序顯示於 (a) 到 (d)。

從第一代的 1K 到第二代的 SMART 1000 面偵測器，都是使用  $25 \times 25 \text{ mm}^2$  小版模 1K CCD 晶片，前覆尖錐式光纖 (fiberoptic taper) (圖 2)，由於光纖穿透率 (transmission) 與距離的平方成反比，不僅偵測器閃爍螢幕 (scintillator screen) 接收到的 X 光光子數目與位於尖錐末端的 CCD 晶片感應到的數目不同 (倍率比為 2.5 : 1)，而且影像會產生空間扭曲現象。第三代的 APEX 偵測器則含有  $62 \times 62 \text{ mm}^2$  大版模 4K CCD 晶片 (圖 3)，使用新專利高解析度閃爍螢幕可以達到倍率比為 1 : 1 無空間扭曲的直接影像，因此可以獲得最佳的晶格常數 (cell constants)；更由於整個光纖單元縮小，在外形上，APEX 偵測器改良了已往的尖錐形狀。此外，APEX 的 4K CCD 晶片為四孔高速讀出裝置 (圖 4)，有效讀出率高達 1600 kHz (4-port, 1.6 MHz read-out electronics vs. 200–500 kHz for 1K CCD)，讀出時間在  $512^2$  解析度下約 0.16 秒， $1024^2$  解析度約 0.65 秒，較 1K 晶片單孔讀出裝置快四倍，縮減了 CCD 讀出的無效時間 (dead time)。除了上述倍率比、影像失真程度以及訊號讀出時間，具有 4K CCD 晶片的 APEX 偵測器靈敏度 (sensitivity) 和解析度 (resolution) 也為 1K CCD 的數倍，因此偵測功能大幅增進，在以下章節中將逐一介紹。

### 三、CCD 單晶繞射儀收集數據的方式與速度

單晶繞射儀數據收集 (data collection) 的模式與速度，隨著偵測器種類有顯著的不同。使用傳統點偵測器收集繞射強度數據 (intensity data) 之前，必須要先經過下列程序：(1) 定出晶軸與繞射儀座標系統間轉換之方位矩陣 (orientation matrix)，(2) 計算晶格常數，(3) 定出晶體之對稱性 (crystal system and Laue group)，(4) 計算每組晶面 (reflection plane) 發生繞射的四個角度 ( $2\theta$ 、 $\omega$ 、 $\chi$ 、 $\phi$ )，才能夠開始進行繞射強度的測量 (intensity data collection)。然而，使用 CCD 面偵測器時並不需要以上所提的四個角度，就可以直接測量二維的繞射影像圖 (frame data)；至於方位矩陣、晶格常數與晶體對稱性等資料，可於影像圖收集完成後再分析，利用它們處理二維強度並積分成三維布拉格繞射強度 (Bragg intensity) 的數據<sup>(4)</sup>，作為結構分析用途。

由於可直接測量二維空間，在實作上 CCD 面偵測器大幅增加單晶繞射數據取得的方便性。例如，在傳統繞射儀上遇到超大晶格 (super cell) 或晶體品質不佳的樣品時，常因晶格難以確定，而失去數據的收集得到晶體結構解析的機會；另一種情況

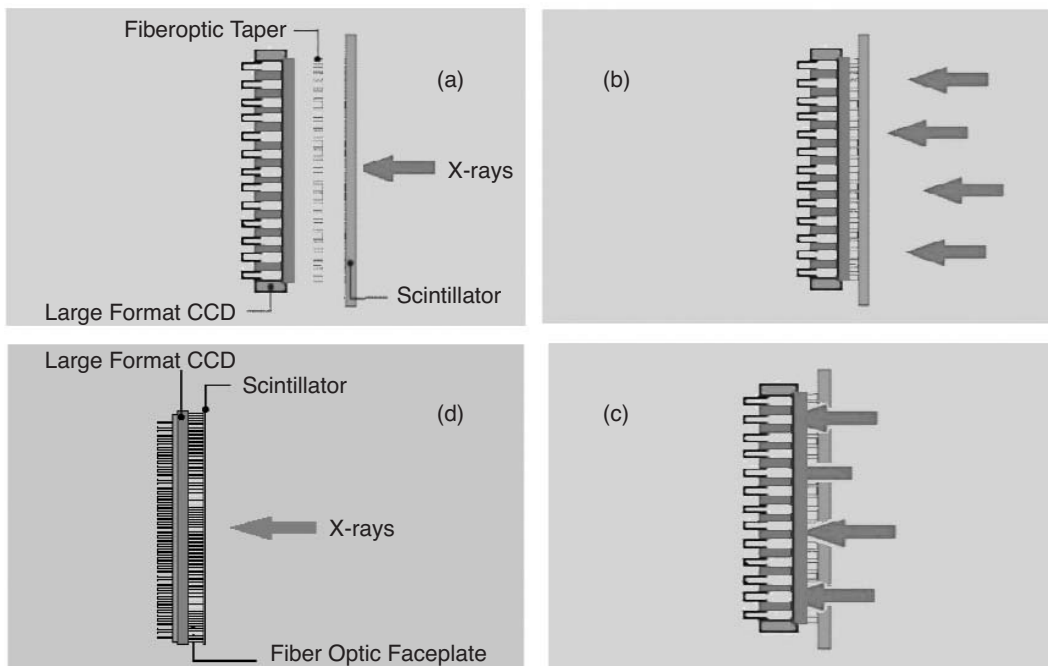


圖 3. 大模版 4K CCD 晶片設計的 APEX 偵測器面板側面圖：無影像縮小 (a) 顯示光纖縮小，(b) 與 (c) 顯示入射訊號以 1:1 的倍率接收 (相對於圖二的 2.5:1)，(d) 顯示光纖縮減後實際面板圖。

是當一套晶體的數據被收集後，發現結構模型或相位 (structure model or phase) 無法解出時，若更換晶格種類 (Bravais lattice)、改變晶格常數或轉換 Laue 對稱性時，常需重新收集數據，延宕晶體結構分析的進行。相對地，CCD 偵測器的二維影像包含豐富的資料，一套數據可以重複處理、轉換，從中決定出最正確的晶格、Laue 對稱與對應的布拉格強度。這項特點對品質不佳的晶體開啟了前所未有的機會。如今，有許多具有複晶 (twin crystal) 性質的樣品，都可以測得可用的繞射數據，繼而得到結構分析的機會。圖 5 是兩個晶性不佳的晶體擺動峰 (rocking curve)。第一個為非對稱複晶 (non-merohedral twin) 樣品顯示的嚴重重疊峰 (overlapping peaks)，沿著  $a$  軸方向有超大晶格點 (super lattice points)，相對應的軸長數倍於實際值 (此時若是使用點偵測器是很難收集數據的)，雖然因複晶關係而致繞射數據不夠準確，但此樣品的結構模型卻毫無困難的從該套數據中導出，即使分析結果僅能精算到穩合指數<sup>(5)</sup>  $R1 \sim 18\%$ ，結構中的每一個原子 (包括氫原子) 都能夠無誤的被定出來 (圖 6)。第二個也是品質差的一個樣品，所產生的多重擺動峰顯示有複晶性質，但是從 CCD 偵測器所收集的繞射數據中，不僅該樣品的結構模型可被清楚的定出，而且結構

分析精算結果可以達到  $R1 = 5.6\%$ 。此二例不僅說明 CCD 繞射儀對差品質樣品提供了定出晶格常數的機會，亦顯示 CCD 測量的數據品質極高，即使是晶體品質不佳，也能夠得到結構模型或更進一步得到合理的結構分析結果。這項功能是傳統繞射儀難望其項背的，因為這不僅是速度方面的問題，而是和 CCD 的高靈敏度、解析度 (見第四部分) 及處理二維繞射影像軟體的技術有很大的關係。

面偵測器一次可收集數十到數百個繞射點數據，測量速度雖仍與樣品曝光時間有關，但是與點偵測器相比，CCD 收集數據時間並不受限於晶體

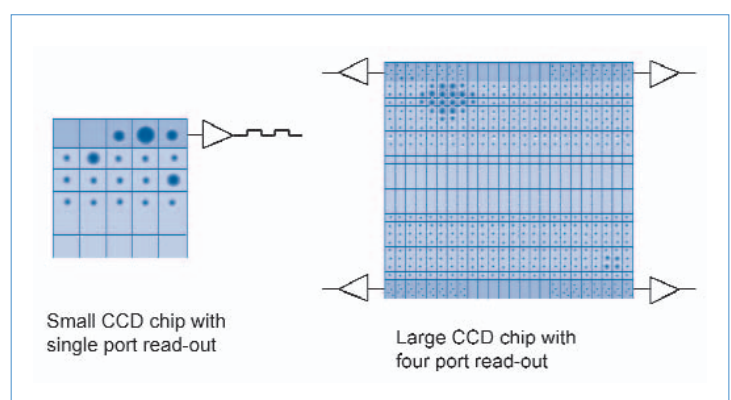


圖 4. CCD 晶片讀出裝置。

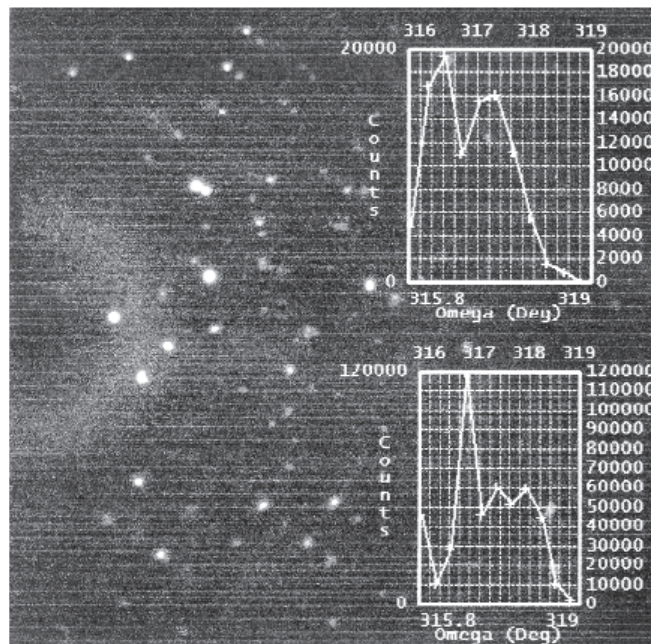
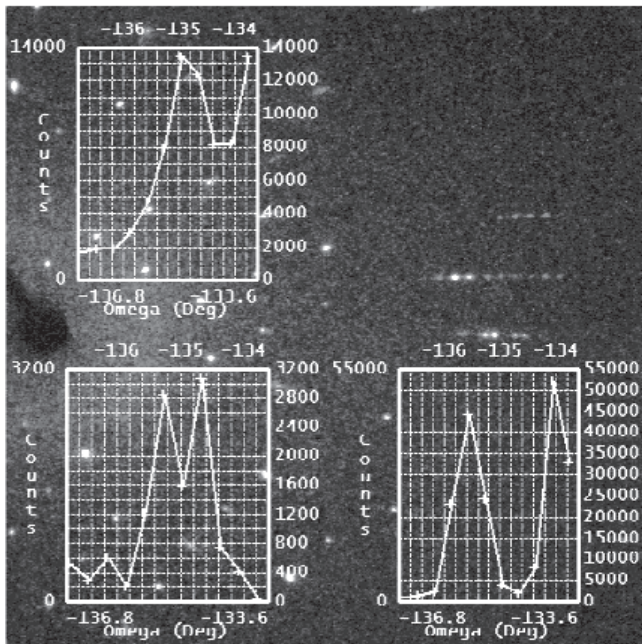


圖 5. 兩個複晶的擺動峰 (rocking curve)，正常單晶的擺動峰形單一且對稱。左圖的晶體可解出結構，但精算結果不佳，右圖的晶體精算結果可達  $R1 = 5.6\%$ 。

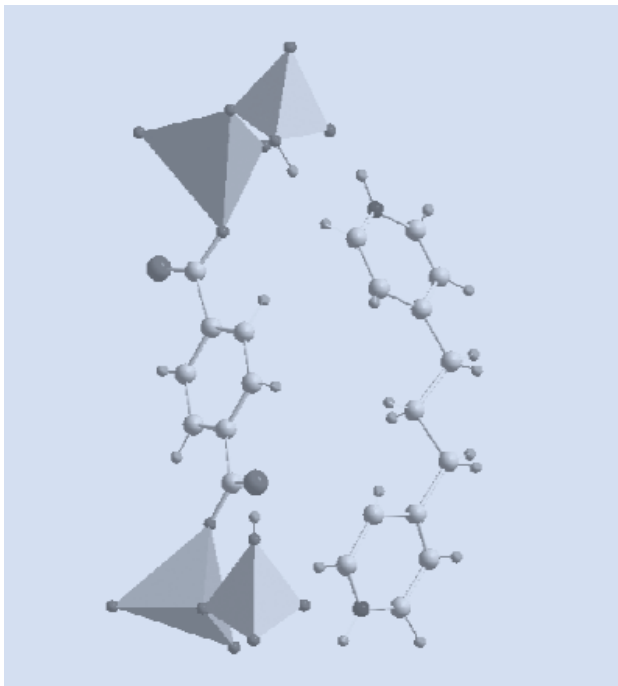


圖 6. 由複晶所決定出一個鋅磷酸鹽晶體結構。在做 twin correction 之前，雖然僅能精算至  $R1 \approx 15.5\%$  (1613 個 unique reflections)，但所有的氫原子 (圖中小灰球) 皆可以清楚地從電子密度圖上定出<sup>(6)</sup>。

品質、晶格體積、Laue 對稱性，以及需測量的最大的布拉格繞射角度 ( $\theta_{\max}$ )。因此使用傳統繞射儀收集數據的時間隨著晶格體積、 $\theta_{\max}$  數值等變因 (parameters) 增大而長達數日或數星期之時，CCD 繞射儀所需的時間相對上是固定的；通常在數小時的範圍 (參見表 1)。現在，同一天之內收集數據以及完成結構分析可成為慣常程序 (routine)；另外，若一個晶體樣品採用「寬角」模式收集數據，可更進一步在一、兩小時內完成繞射測量及得到結構模型，對不穩定的化合物及不同溫度下發生相變化的研究也提供了單晶結構分析的機會 (參見表 2)。

表 2. 比較寬角模式與正常數據收集模式

|                                  | Wide-angle Scan* | Normal Scan     |
|----------------------------------|------------------|-----------------|
| Step width per frame in $\omega$ | $3^\circ$        | $0.3-0.5^\circ$ |
| Data collection time             | $\sim 40$ min    | $\sim 6.5$ h    |

\*Advantages by using 「wide-angle」 data-collection

- Opening possibilities for poor quality crystals
- Finding correct Bravais lattices at the earliest stage
- Getting preliminary structure models at the earliest time
- Increasing exposure time for tiny crystals

#### 四、CCD 單晶繞射儀的高靈敏度與解析度

隨著晶片的改良，CCD 面偵測器的靈敏度愈來愈高，功能也愈來愈強。若以視力類比，閃爍型點偵測器好似重度近視，對於尺寸小於  $100 \mu\text{m}^3$  或散射能力不強的晶體，偵測效果差，因此早期亟需較強的同步輻射光源 (synchrotron radiation) 來解決微小晶體的問題。相較之下，第一、二代的 1K CCD 偵測器為輕度近視，可較清楚地偵測到平均尺寸在  $50 \mu\text{m}^3$  左右的小晶體繞射；第三代的 APEX 偵測器則視力極佳，對每一個鉬 X 射線光子其靈敏度由 1K CCD 的 17 個電子增強十倍至 175 個電子，接收光子的最高範圍 ( $> 32,000,000 \text{ e}^-/\text{pixel}$ )、檢測量子有效度也大幅增加 ( $\text{DQE} \sim 48\%$ )、具有最低背景電流雜訊 ( $< 0.1 \text{ e}^-/\text{pixel} \cdot \text{s}$ )、以及最低的讀出雜訊 ( $5 \text{ e}^-$ )。這些特性使 APEX 的偵測適用於強散射能力的大晶體樣品，也可適用於弱散射能力微小晶體 ( $< 50 \mu\text{m}^3$ ) 的偵測。最近一項例子顯示厚度僅為  $4 \mu\text{m}$  雲母片狀的樣品，可在 SMART APEX 繞射儀

上收集到繞射點、成功地定出晶體結構，並得到合理的結構精算結果，為超小晶體打開了一扇大門。

高品質的繞射數據不僅與靈敏度有關，更和偵測器本身空間解析度直接相關。二維影像圖中繞射點會因晶格軸長愈長體積愈大而重疊，當使用鉬光源、晶體到偵測器距離維持在 5–6 cm 時，解析度 (pixel-to-pixel resolution) 為  $60 \mu\text{m}$  的 1K CCD 偵測器可以成功分解晶軸長度為  $39 \text{ \AA}$  的  $P$  晶格 (primitive lattice) 的繞射點；APEX 的空間解析度更佳，為  $15 \mu\text{m}$ ，可以解析晶軸長度達  $51 \text{ \AA}$  的  $P$  晶格。如今配備在 X8 APEX 繞射儀上的 APEX II 偵測器，空間解析度表現更佳，可解析軸長達  $66 \text{ \AA}$  的  $P$  晶格繞射點。圖 7 為一具有晶軸長度為  $65.996 \text{ \AA}$  晶體的繞射影像圖，顯示沿軸方向稠密的二維繞射點，此樣品在 SMART APEX 繞射儀上進行低溫 ( $100 \text{ K}$ ) 數據測量，可以獲得合理的結構模型，但是結構精算結果不理想， $R1 \sim 17\%$ ；但在使用高解析度的 APEX II 偵測器後大幅改善，稠密的二維繞射點可以分解得到準確的布拉格強度，最後結構分析結果達到  $R1 \sim 5\%$ 。

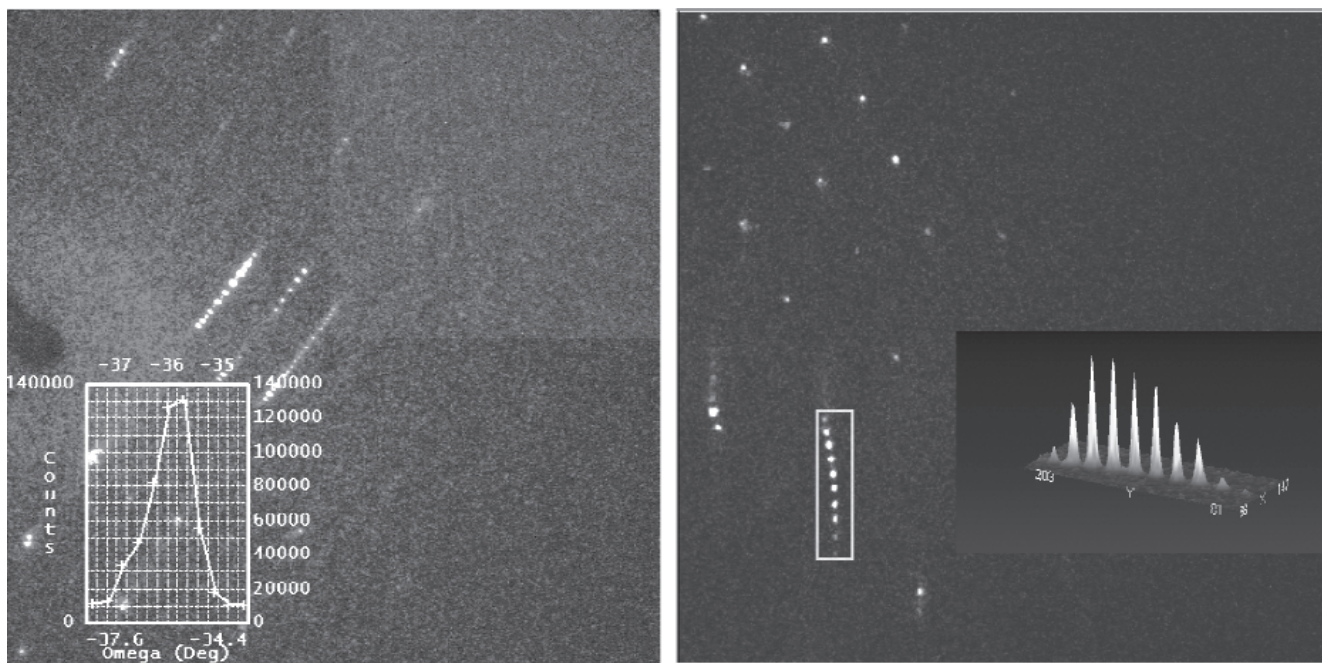


圖 7. 具有晶軸長度為  $65.996 \text{ \AA}$  晶體的繞射影像圖，左圖為 APEX 偵測器所測得的影像圖，此數據可以獲得合理的結構模型，但結構精算結果  $R1 \sim 17\%$ ；右圖為 APEX II 高解析度偵測器的影像圖，顯示沿軸方向稠密的二維繞射點，被清楚地測量出 (見右方的繞射三維示意圖)。此數據可得分析結果達到  $R1 \sim 5\%$ 。

## 五、結語

過去十年中，由於 X 光 CCD 晶片的問世、偵測器性能不斷改良、繞射儀軟硬體技術的進步，帶領著單晶繞射結構分析進入一個新紀元。CCD 偵測器帶來前所未有的快速、靈敏度與解析度。在  $\kappa$  角度可變化下，一個二維影像圖可包含三維的繞射資料，可以顯示晶體的品質。最新型的 CCD 偵測器的設計，具有兩個主要的特點：(1) 1:1 的直接影像：靈敏度高，利於測量更小、更弱或更易分解的晶體樣品；解析度佳，可測量更複雜的樣品；無空間扭曲，減少誤差可得到更準確的晶格常數；穿透率高，可測得最佳品質的強度數據。(2) 四孔高速讀出裝置：高效率，減少曝光後的讀出時間，最短的讀出週期 (1.1 s per frame)；鏡頭內建最精巧的現代化電子與數位裝置，低讀出雜訊 ( $< 10 \text{ e}^-/\text{pixel} \cdot \text{s}$ )。「工欲善其事必先利其器」，晶體結構的研究更是不可缺少新穎的高科技儀器。X 光 CCD 偵測器的發明不僅是結晶學上的一個里程碑，也大幅增進現代合成化學與材料物質的研究發展。過去數年來 X 光偵測器的功能因新材料的出現而不斷地改進，未來 CCD 晶片的功能會如何再

增強？是否可發現更佳的功能材料來取代？值得我們拭目以待。

## 參考文獻

1. Werner Massa, *Crystal Structure Determination*, Berlin: Springer-Verlag (2000).
2. Bruker Analytical X-ray Systems, *SMART* programs, Release version 5.06 (1997).
3. Bruker Analytical X-ray Systems, *SHELXTL* programs, Release version 6.1 (1999).
4. Bruker Analytical X-ray Systems, *SAINT+* programs, Release version 6.02 (1999).
5. The conventional “*R*-factor”:  $R1 = \frac{\sum_{hkl} \|F_o\| - |F_c|}{\sum_{hkl} |F_o|}$
6. Yueh-Chun Liao, Fen-Ling Liao, Wei-Kuo Chang, and Sue-Lein Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1320 (2004).

- 
- 王素蘭女士為美國愛荷華州立大學化學博士，現任國立清華大學化學研究所教授。
  - Sue-Lein Wang received her Ph.D. in chemistry from Iowa State University, USA. She is currently a professor in the Institute of Chemistry at National Tsing Hua University.