

Strukturmethoden:  
Röntgenstrukturanalyse von  
Einkristallen

Sommersemester 2024

Christoph Wölper

Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen

## Vorlesungsunterlagen

- Moodle läuft:  
`https://moodle.uni-due.de/course/view.php?id=40684`
- Home-Page † (möge sie in Frieden ruhen)

## Termine

- Pulverteil wird ab dem 22.5. zwischengeschoben

## Was bisher geschah

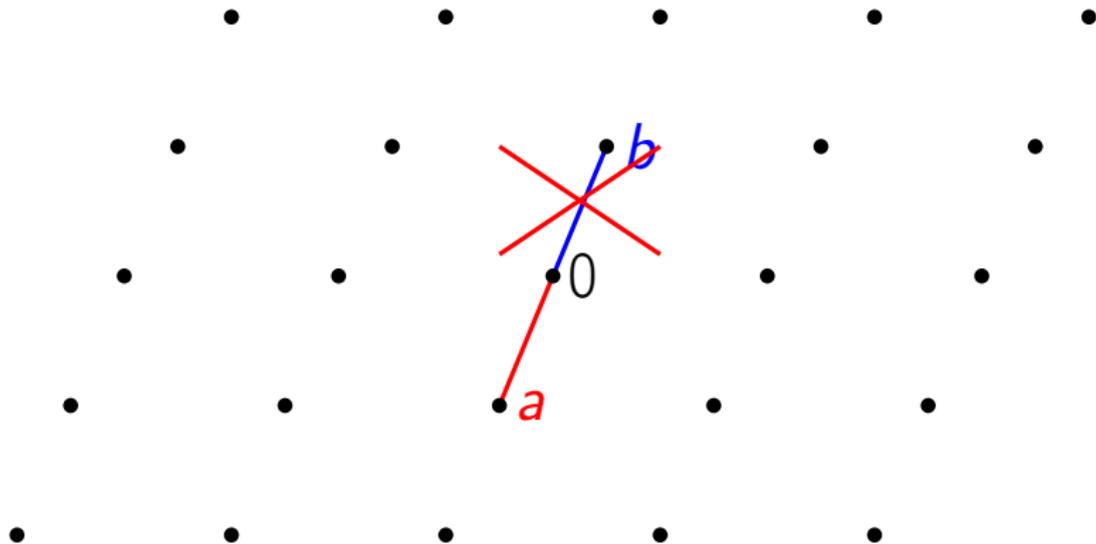
- Symmetrie gibt's überall
- Hermann-Maugin-System
  - Drehachsen
  - Inversionsdrehachsen
  - Kombination mit Translationssymmetrie
- Rotationsmatrizen, Symmetrioperationen

## Gitter im Detail

- Auswahl eines Satzes von Basisvektoren bzw. einer Elementarzelle
- Zusammenhang zwischen Gitter und Symmetrie

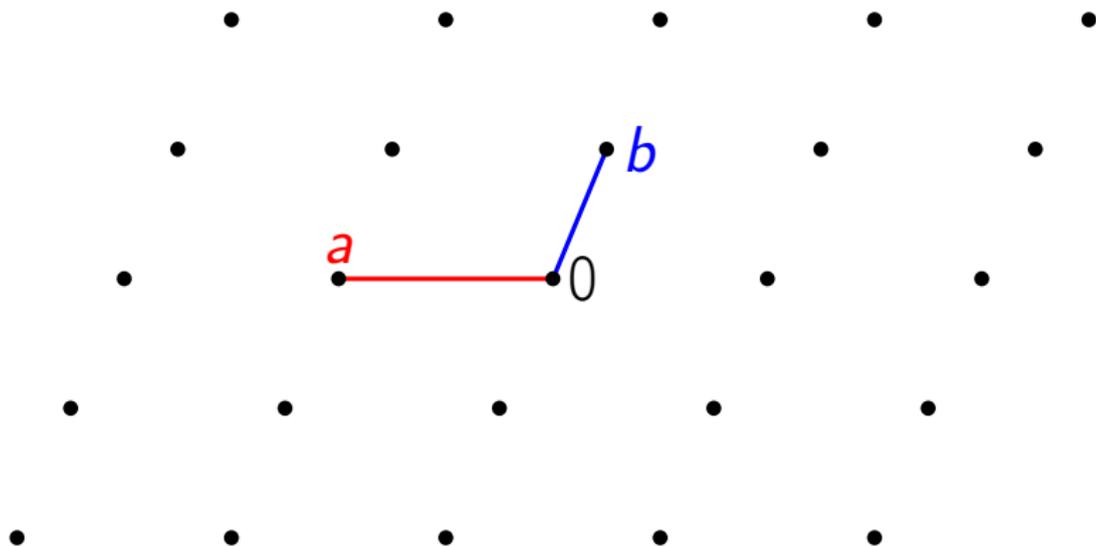
## Wahl der Elementarzelle

Mathematische Vorgabe: lineare Unabhängigkeit der Basisvektoren

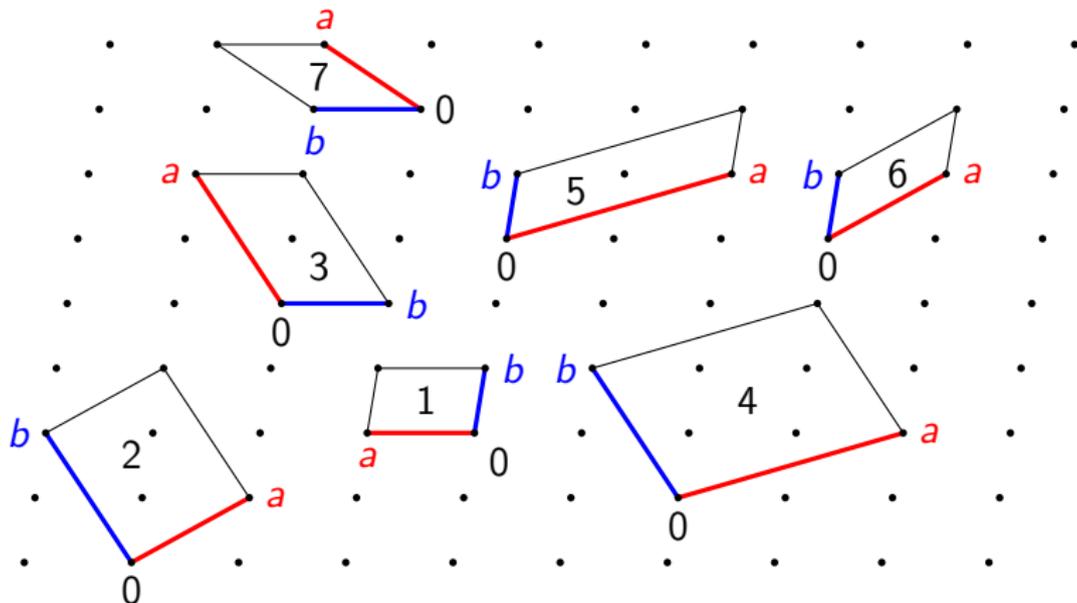
 $\vec{a} = -\vec{b}$  keine gute Wahl!

## Wahl der Elementarzelle

Mathematische Vorgabe: lineare Unabhängigkeit der Basisvektoren

 $\vec{a}$  ist nicht als Funktion von  $\vec{b}$  zu beschreiben

# Wahl der Elementarzelle

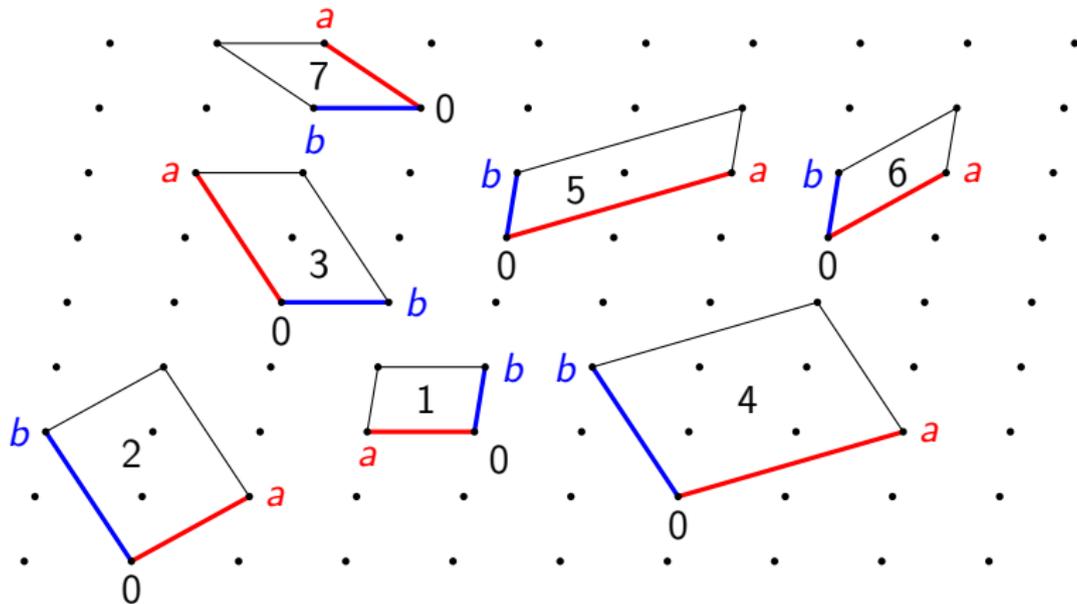


## Wahl der Elementarzelle

Konventionen:

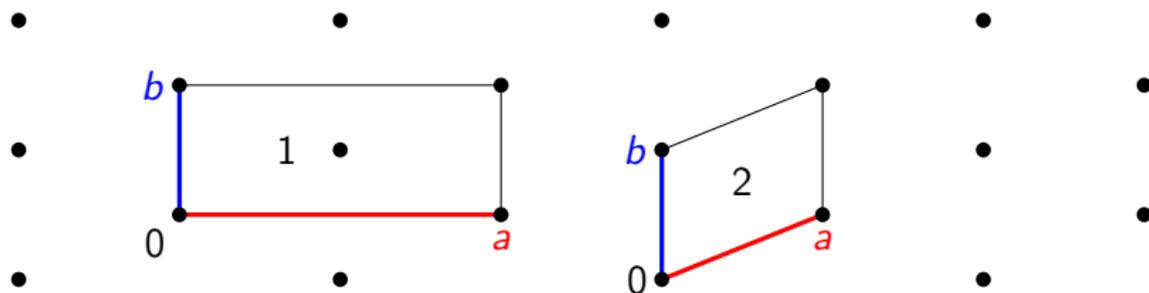
- Symmetrie des Gitters soll vollständig beschrieben werden
- Primitiv wenn möglich
- Winkel nahe  $90^\circ$
- Rechtshändiges Achsensystem

## Wahl der Elementarzelle

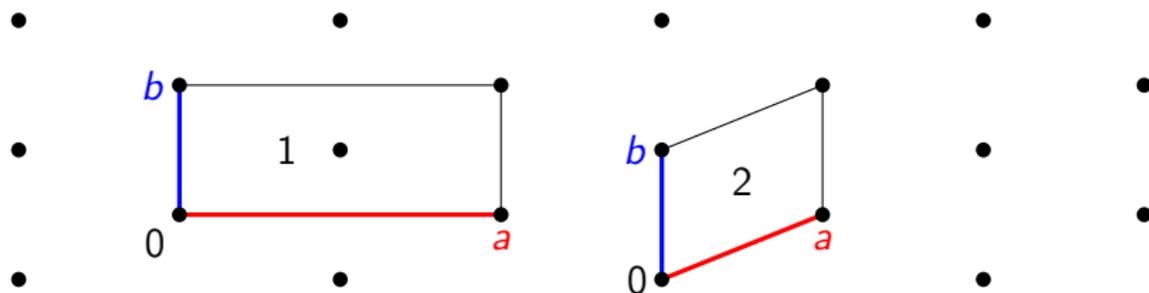


Welche Zelle ist konventionsgemäß?

## Wahl der Elementarzelle

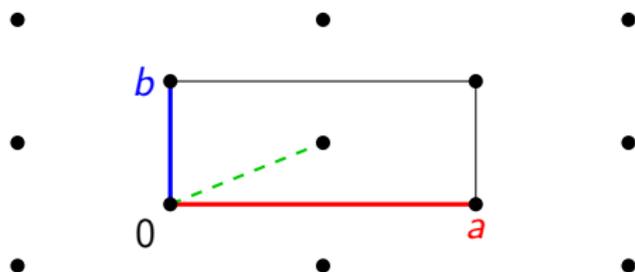


## Wahl der Elementarzelle



Nur Zelle 1 beschreibt die Symmetrie vollständig

## Wahl der Elementarzelle



Bei Gitterzentrierungen sind auch bestimmte Vektoren möglich bei denen  $u$ ,  $v$ , und  $w$  nicht ganzzahlig sind

Zentrierung	Vektoren ( $uvw$ )
A	$(0 \ 1/2 \ 1/2)$
B	$(1/2 \ 0 \ 1/2)$
C	$(1/2 \ 1/2 \ 0)$
F	$(0 \ 1/2 \ 1/2),$ $(1/2 \ 0 \ 1/2),$ $(1/2 \ 1/2 \ 0)$
I	$(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$

$$\vec{r} = u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c}$$

## Gitter und Symmetrie

## Die 14 Bravais-Gitter

Gittertyp	Beschränkungen	Zentrierung	Symmetrie
triklin	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	$P$	1
monoklin	$a, b, c, 90^\circ, \beta, 90^\circ$	$P, C$	2 (eine Achse), 1
orthorhombisch	$a, b, c, 90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$	$P, C, I, F$	2 (drei Achsen), 1
tetragonal	$a = b, c, 90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$	$P, I$	4, 2, 1
hexagonal	$a = b, c, 90^\circ, 90^\circ, 120^\circ$	$P, (R)$	6, 3, 2, 1
rhomboedrisch	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$	$P$	3, 2, 1
kubisch	$a = b = c, 90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$	$P, I, F$	4, 3, 2, 1

## Gittertyp vs. Kristallsystem

Gittertyp	Kristallsystem
triklin ( $P$ )	triklin
monoklin ( $P, C$ )	monoklin
orthorhombisch ( $P, A, C, F, I$ )	orthorhombisch
tetragonal ( $P, I$ )	tetragonal
hexagonal ( $P$ )	hexagonal, trigonal
rhomboedrisch ( $P$ ), hexagonal ( $R$ )	trigonal
kubisch ( $P, I, F$ )	kubisch

## Gitter und Symmetrie

Gitter erzeugen zusätzliche Symmetrie



## Gitter und Symmetrie

- 230 Kombinationen von Symmetrieelementen und den Bravais-Gittern möglich
- Mathematischer Beweis: Schoenflies, Фёдоров (Fjodorow)  
→ **Raumgruppen**
- Nicht nur die Elementarzelle hat Symmetrie sondern auch ihr Inhalt!

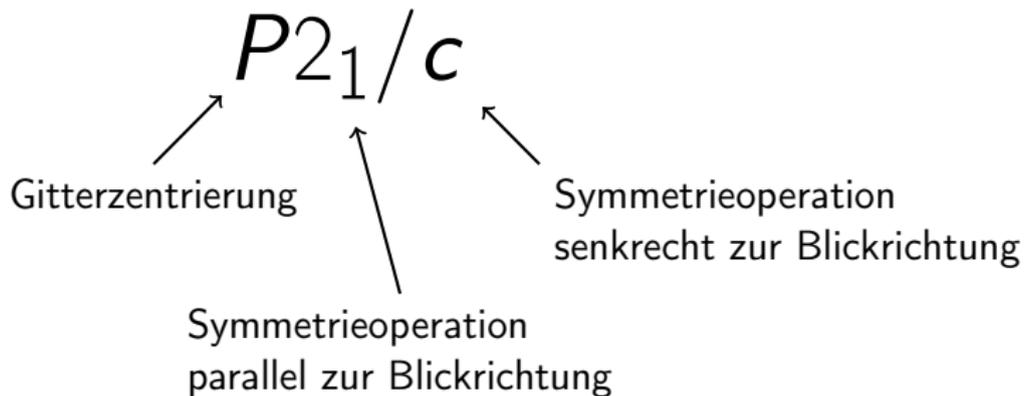
## Eigenschaften einer Gruppe

- *Geschlossenheit*. Die Verknüpfung von zwei oder mehr Elementen einer Gruppe muss immer ein Element der Gruppe ergeben.  
→  $A \star B = C$  mit  $A, B, C$  Elemente der Gruppe
- *Assoziativität*. Die Reihenfolge in der die Operationen durchgeführt werden ist beliebig.  
→  $(A \star B) \star C = A \star (B \star C)$   
→ aber allgemein:  $A \star B \star C \neq B \star C \star A$
- *Einheitselement*. In jeder Gruppe gibt es ein Element  $E$ , dass in Verknüpfung mit anderen Elementen das andere Element als Ergebnis hat.  
→  $A \star E = A$  für alle Elemente der Gruppe
- *Reziprokes Element*. Zu jedem Element der Gruppe gibt es ein inverses Element, deren Verknüpfung das Einheitselement ergibt.  
→  $A \star A^{-1} = E$

## Klassifizierung von Raumgruppen

- Nach Kristallsystem/Gittertyp
- Zentrosymmetrie
- Nicht-Zentrosymmetrie
- Sohncke-Raumgruppen

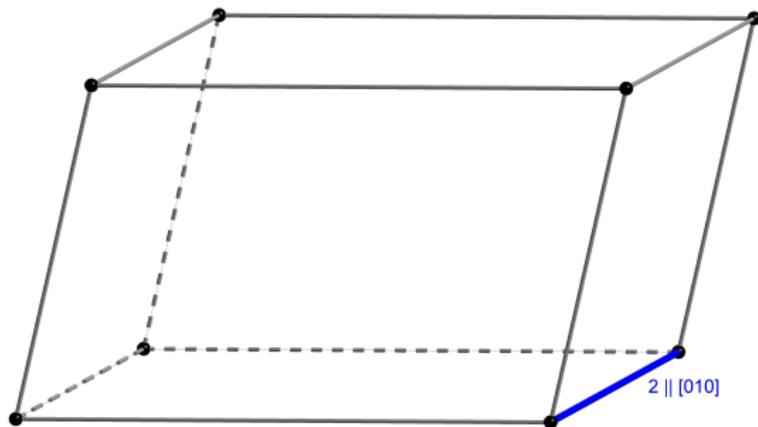
## Raumgruppensymbole



## Triklone Raumgruppen

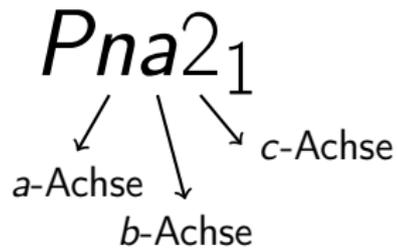
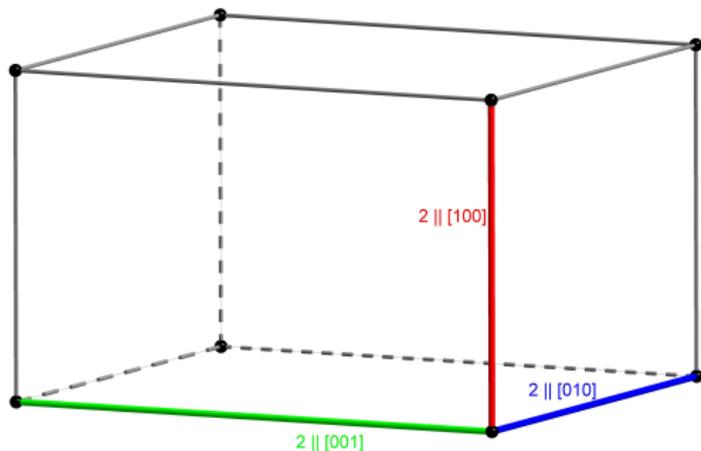
 $P1$  $P\bar{1}$

## Monokline Raumgruppen

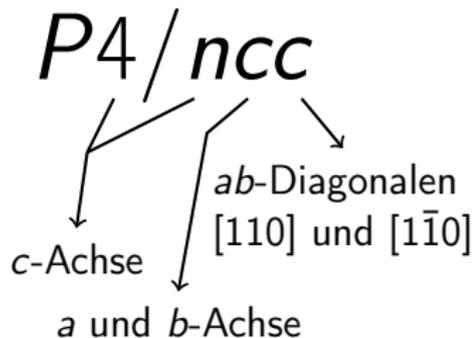
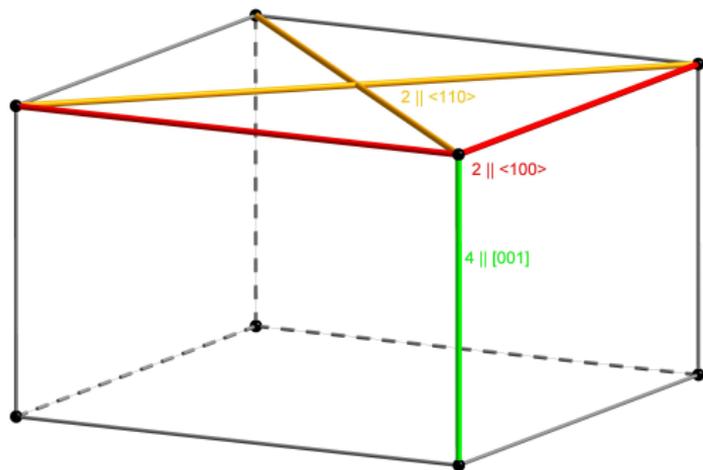
 $P2_1/c$ 

↓  
 $b$ -Achse

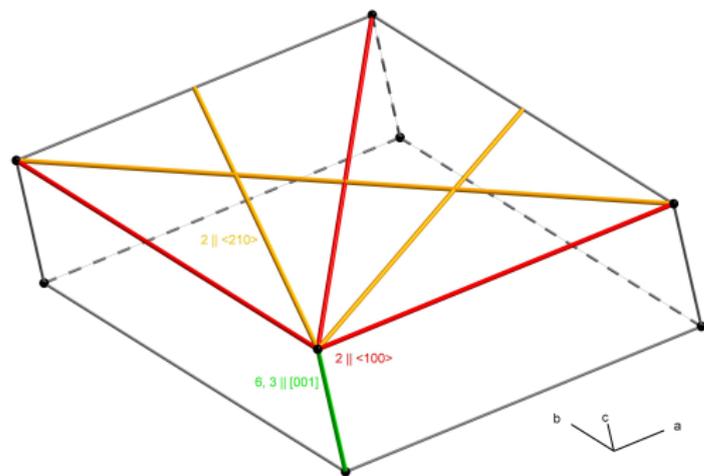
## Orthorhombische Raumgruppen



## Tetragonale Raumgruppen



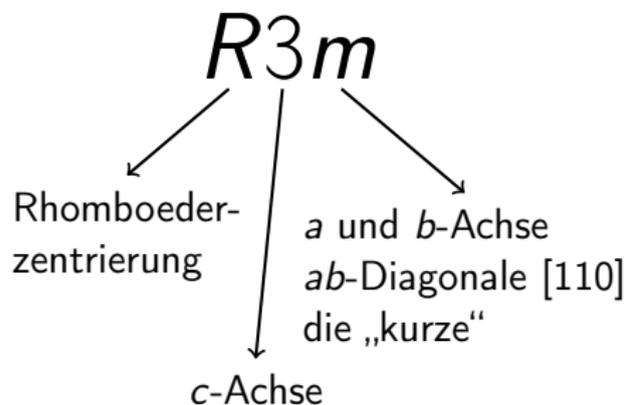
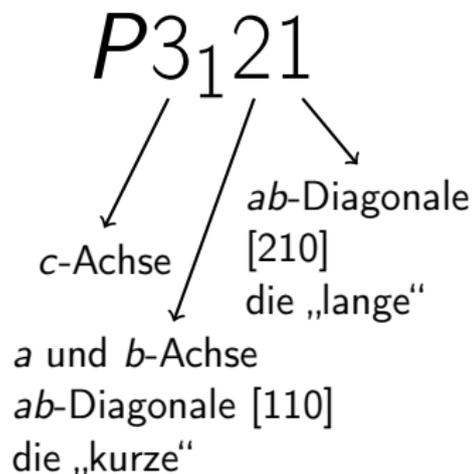
## Hexagonale Raumgruppen

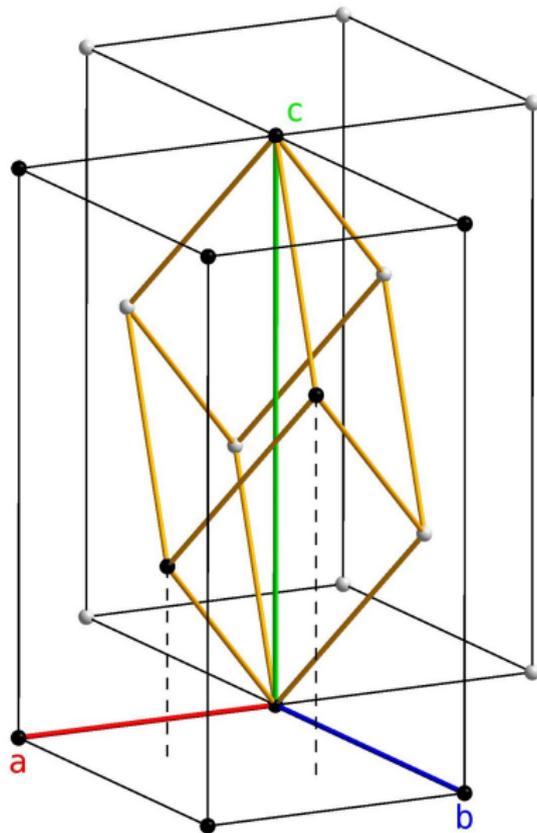


$P6_122$

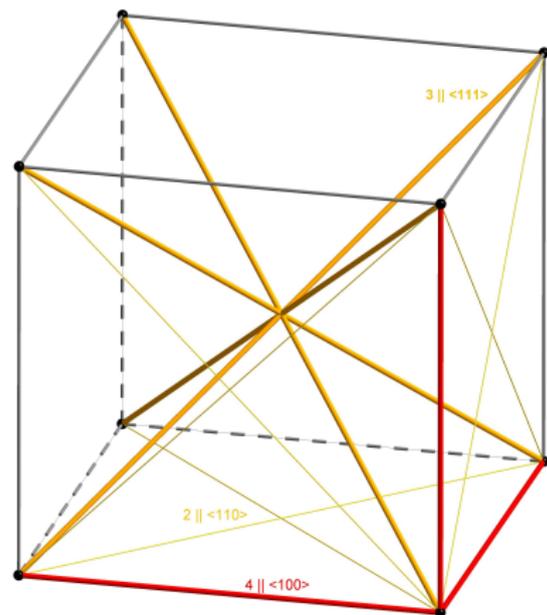
$\swarrow$   $c$ -Achse  
 $\searrow$   $ab$ -Diagonale  $[210]$  die „lange“  
 $\swarrow$   $a$  und  $b$ -Achse  
 $ab$ -Diagonale  $[110]$  die „kurze“

## Trigonale Raumgruppen





## Kubische Raumgruppen



$$Fm\bar{3}m$$

$a$ ,  $b$  und  
 $c$ -Achse

Flächendiagonalen

Raumdiagonalen

## Kristallklassen und Raumgruppen

- Kristallklassen und Raumgruppen sind beide Kombinationen verschiedener Symmetrieeoperationen
- Unterschied in der Translationssymmetrie
- Ersetzt man in einer Raumgruppe die translationsbehafteten Symmetrieeoperationen durch normale Drehachsen und Spiegelebenen erhält man die Kristallklasse

## Kristallklassen und Raumgruppen

- Kristallklassen und Raumgruppen sind beide Kombinationen verschiedener Symmetrieeoperationen
- Unterschied in der Translationssymmetrie
- Ersetzt man in einer Raumgruppe die translationsbehafteten Symmetrieeoperationen durch normale Drehachsen und Spiegelebenen erhält man die Kristallklasse

*Beispiel:*

$$P2_1/c \mapsto$$

# Kristallklassen und Raumgruppen

- Kristallklassen und Raumgruppen sind beide Kombinationen verschiedener Symmetrieeoperationen
- Unterschied in der Translationssymmetrie
- Ersetzt man in einer Raumgruppe die translationsbehafteten Symmetrieeoperationen durch normale Drehachsen und Spiegelebenen erhält man die Kristallklasse

*Beispiel:*

$$P2_1/c \mapsto 2/m$$

## Asymmetrische Einheit

- kleinste Einheit des Kristalls ohne Symmetrie
- häufig ein Molekül/Ionenpaar groß
- kann auch nur ein Molekülbruchteil einhalten (*spezielle Lage*)
- kann auch mehr als eine Molekül/Ionenpaar enthalten

## Spezielle Lagen

### *Allgemeine Lagen*

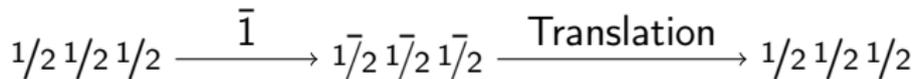
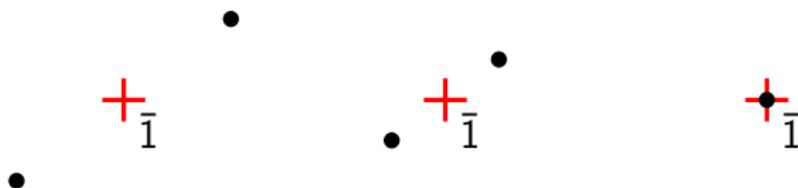
- für jede Symmetrioperation eine

### *Spezielle Lagen*

- auf Symmetrieelementen
- Koordinaten eingeschränkt
- Zähligkeit erniedrigt
- Besetzungsfaktor erniedrigt
- Punktsymmetrie der Lage

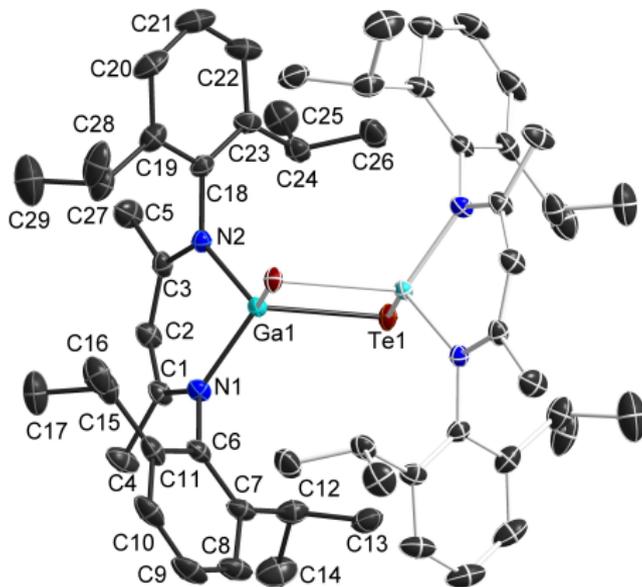
## Spezielle Lagen

*Beispiel:* Inversionszentrum



## Spezielle Lagen

*Beispiel: Inversionszentrum*



## Wohin mit dem Ursprung

- Bei zentrosymmetrischen Raumgruppen wird der Ursprung auf ein Inversionszentrum gelegt
- In nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen liegt er auf dem Symmetrieelement mit der höchsten Zähligkeit (Details siehe Int. Tables)

# International Tables for Crystallography

- Volume A dokumentiert Raumgruppen
  - Symmetrie-Elemente
  - spezielle Lagen
  - Wahl des Ursprungs
  - ...
- „Fach-Chinesisch“
  - Z. Dauter, M. Jaskolski, *J. Appl. Cryst.*, 43 (2010), Seiten 1150-1171
  - Erklärung kristallographischer Grundlagen und wie sie in den International Tables beschrieben sind
  - Lesen! (OpenAccess unter <http://journals.iucr.org>)

## Strukturmodell



Einkristall



Verfeinerte Atompositionen  $(x, y, z)$

Verfeinerte Thermalparameter

Grobe Atompositionen  $(x, y, z)$

Elektronendichteverteilung  $(x, y, z)$

Raumgruppe

Absorptionskorrigierte Intensitäten  $(h, k, l)$

Verfeinerte Elementarzelle, „Roh“-Intensitäten  
 $(h, k, l)$

Hunderte Digitalphotos,  $(\varphi, \omega, \theta)$  evtl.  $\kappa/\chi$

Vorläufige Elementarzelle

Einige Digitalphotos

Schön gewachsener Einkristall, der polarisiertes  
Licht gleichmäßig löscht