

Strukturmethoden:
Röntgenstrukturanalyse von
Einkristallen

Sommersemester 2025

Christoph Wölper

Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen

Was bisher geschah

- Streuung
- Interferenz
- Beugung am Gitter
- Reflexion an einer Gitterebene
- Das Bragg'sche Gesetz
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$
- Streufaktoren

Wie werden die Daten aufgenommen?

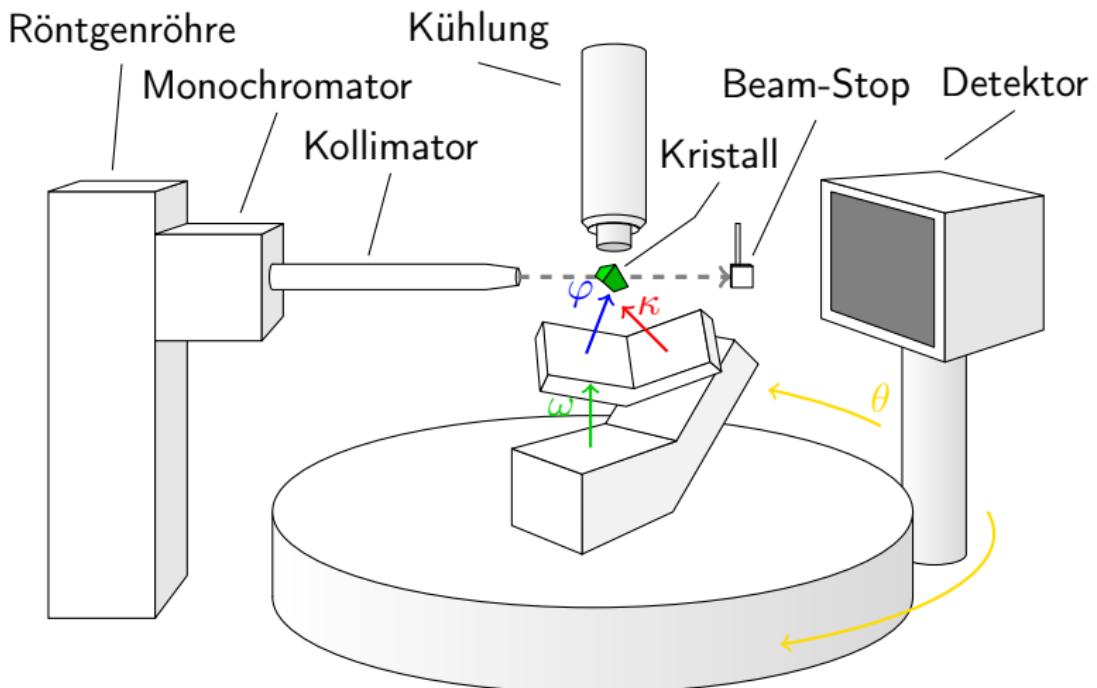
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Wie werden die Daten aufgenommen?

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

2 variierbare Parameter zur Reflexerzeugung

Wie werden die Daten aufgenommen?

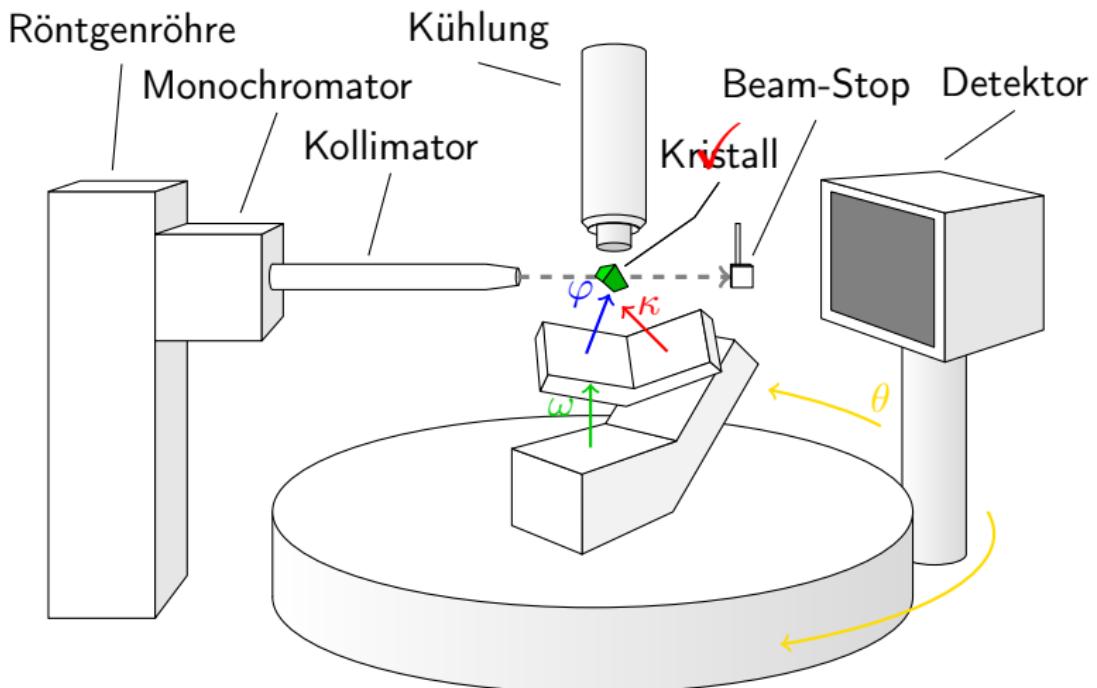


Montage des Kristalls

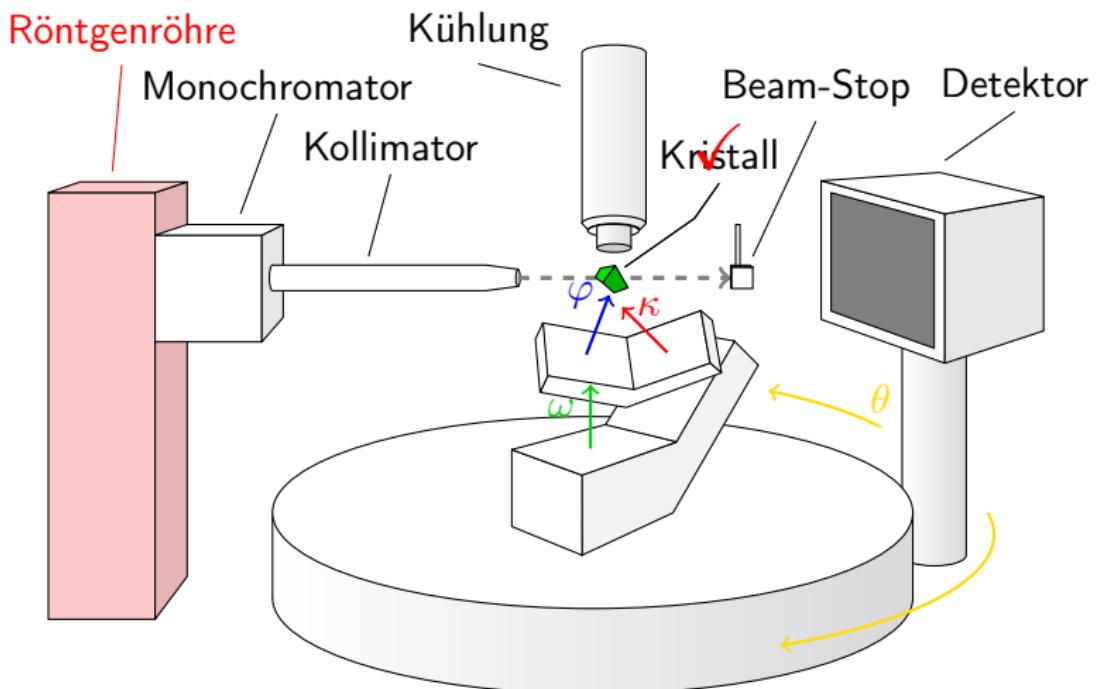


- Nylon-Öse zur Montage (alternativ Glasfaden)
- in 3 Richtungen justierbar
- Kristall im Zentrum des Goniometers

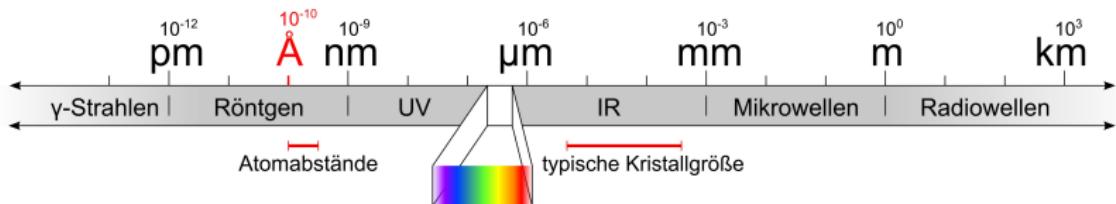
Wie werden die Daten aufgenommen?



Wie werden die Daten aufgenommen?



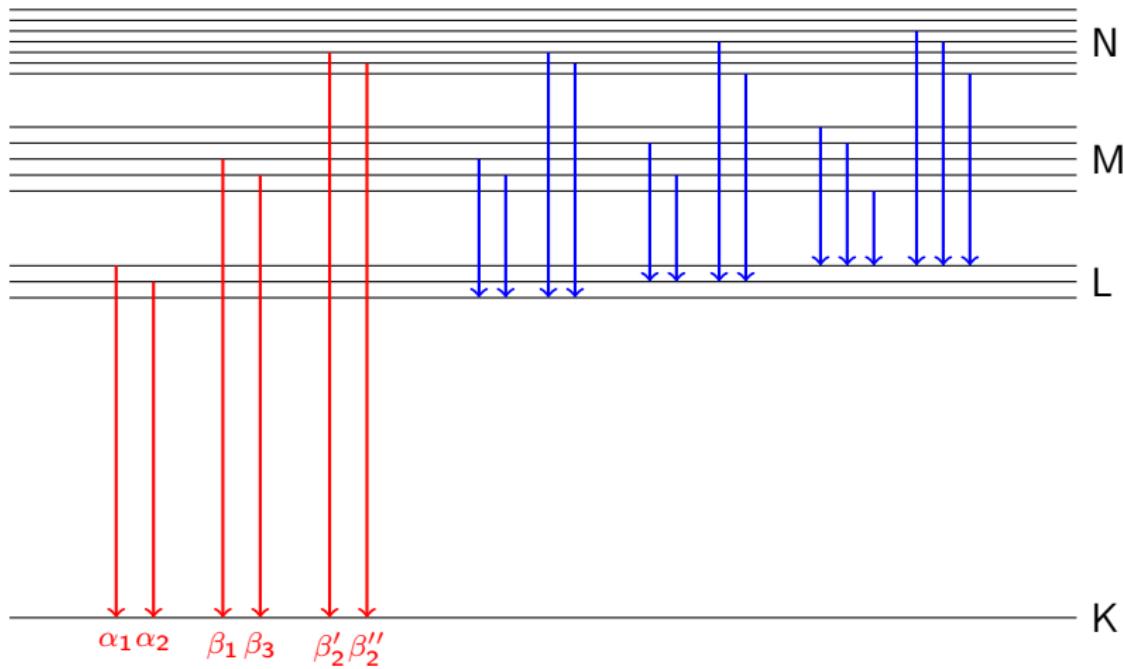
Erzeugung von Röntgenstrahlen



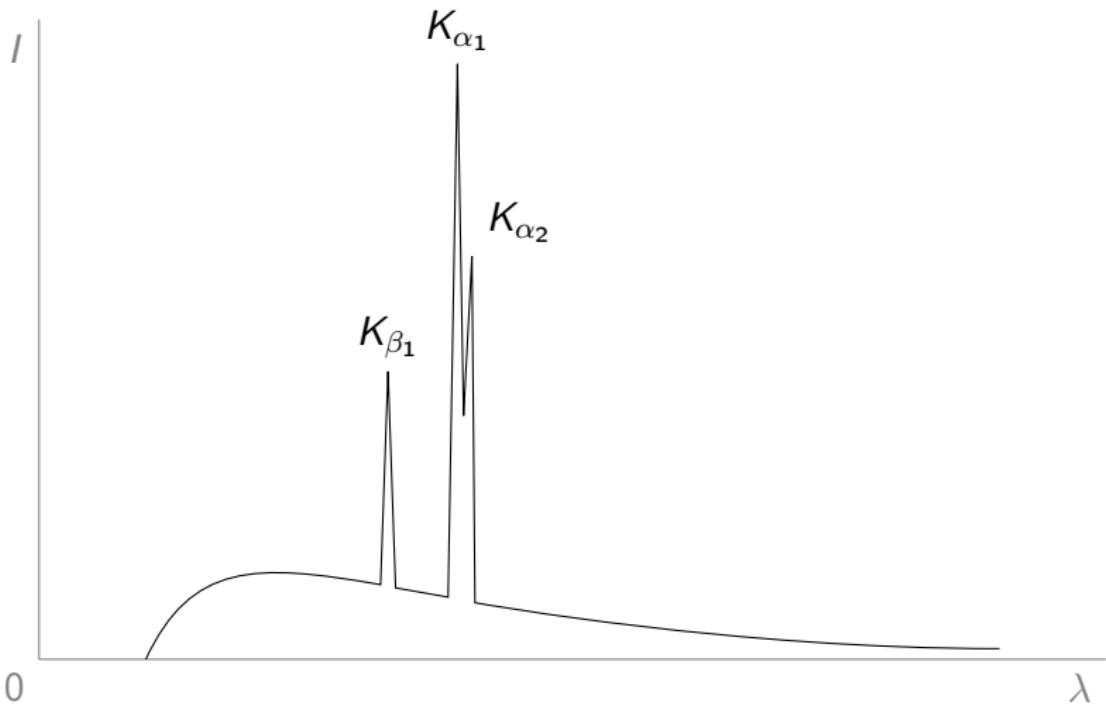
Erzeugung von Röntgenstrahlen

- Beschuss einer Anode (Mo, Cu) mit einem Elektronenstrahl
 - Bremsstrahlung
 - charakteristische Strahlung
- Abwärmeproblem (kW!) beschränkt Intensität

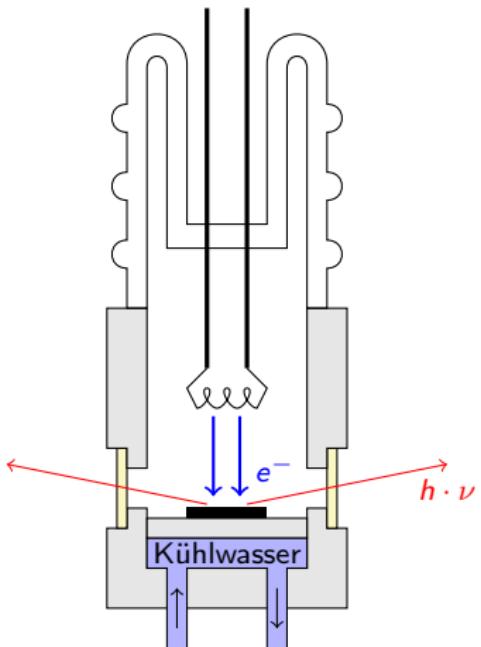
Erzeugung von Röntgenstrahlen



Erzeugung von Röntgenstrahlen



Erzeugung von Röntgenstrahlen



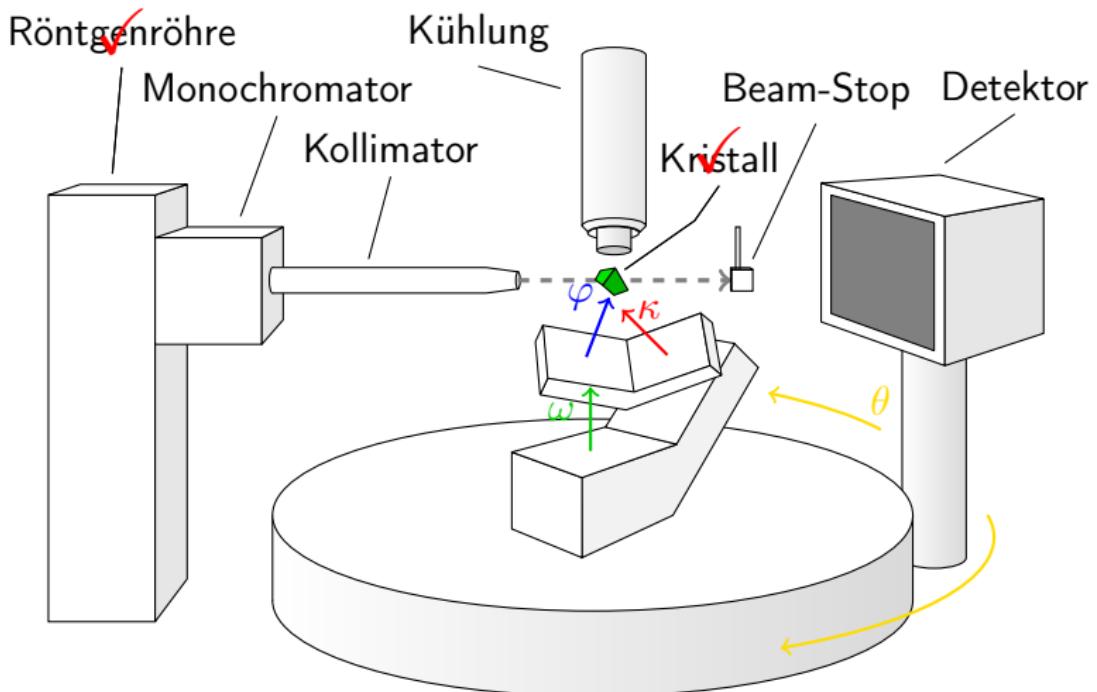
Röntgenröhre

- Elektronen mit bis zu 60 kV beschleunigt
- evakuiert um möglichst wenig Elektronen auf dem Weg zur Anode zu verlieren
- Kühlung!

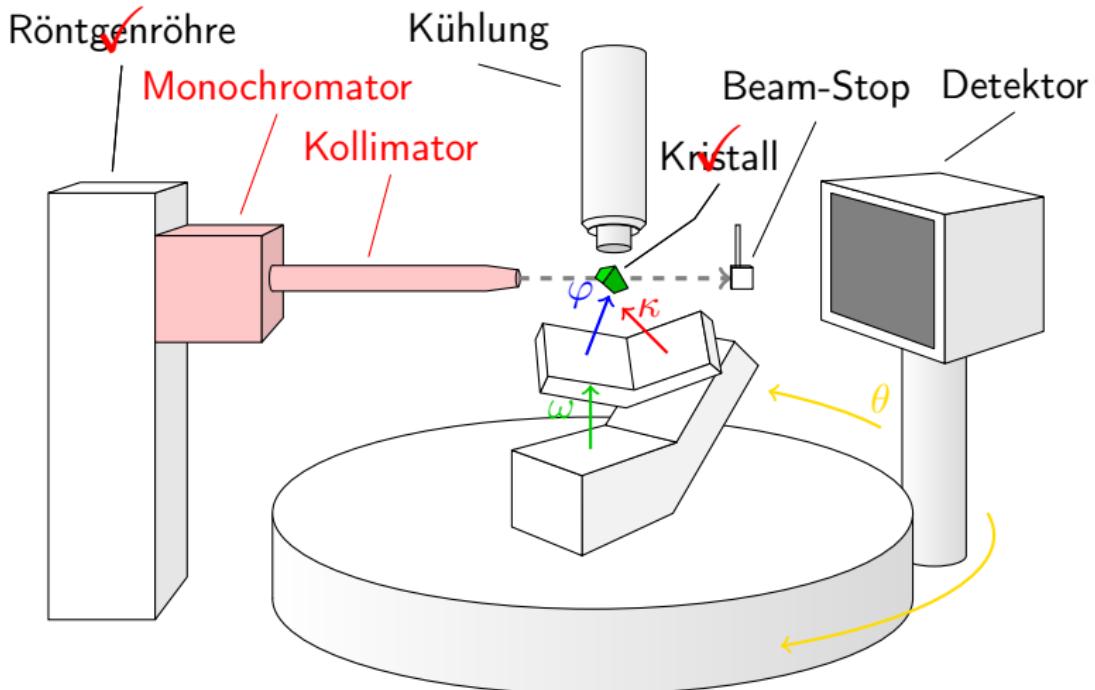
Alternative Röntgenquellen

- Drehanode
- Mikrofokus-Quellen
- Synchrotron
- Metal-Jet

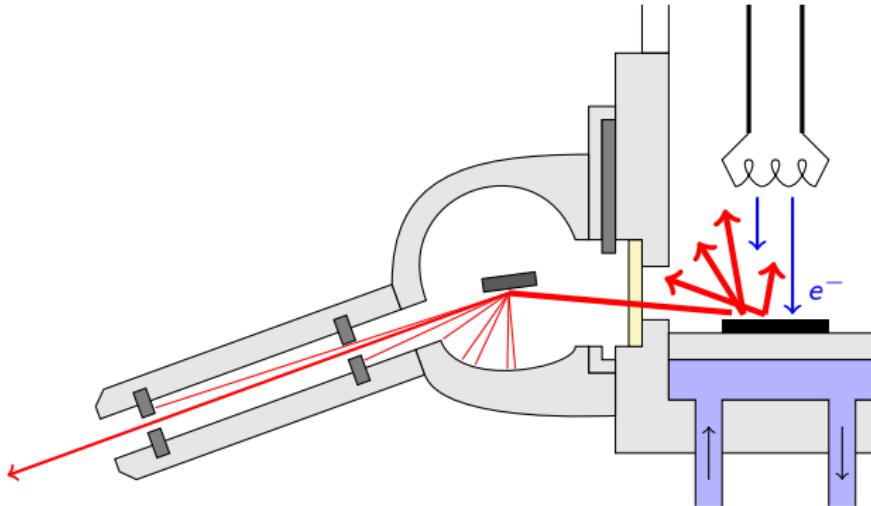
Wie werden die Daten aufgenommen?



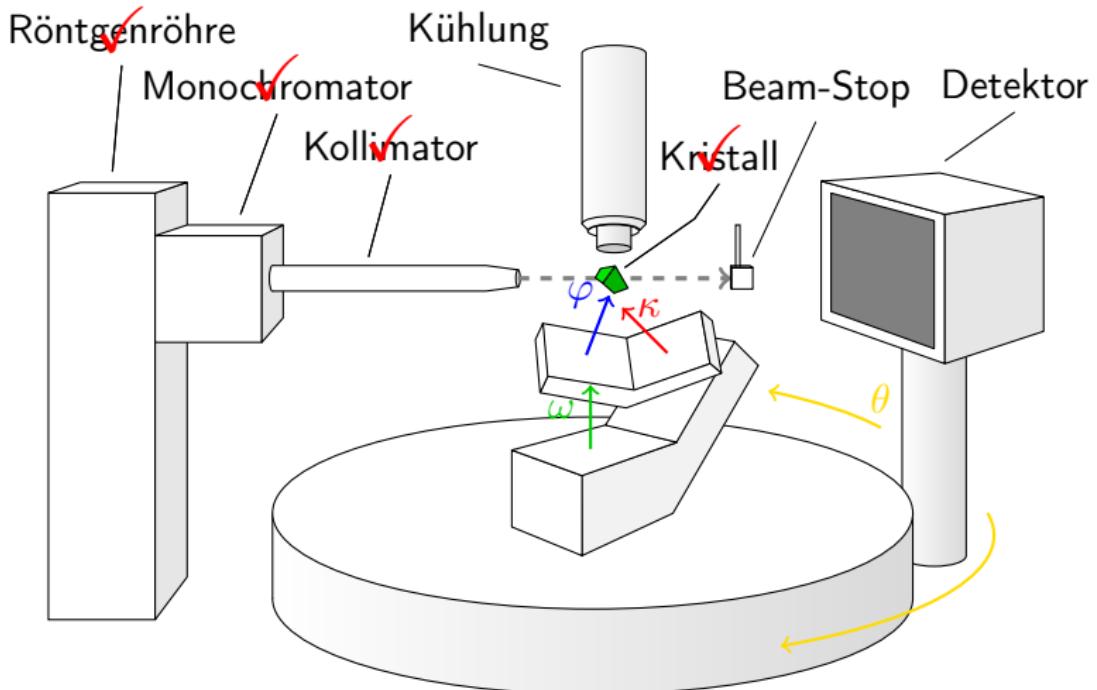
Wie werden die Daten aufgenommen?



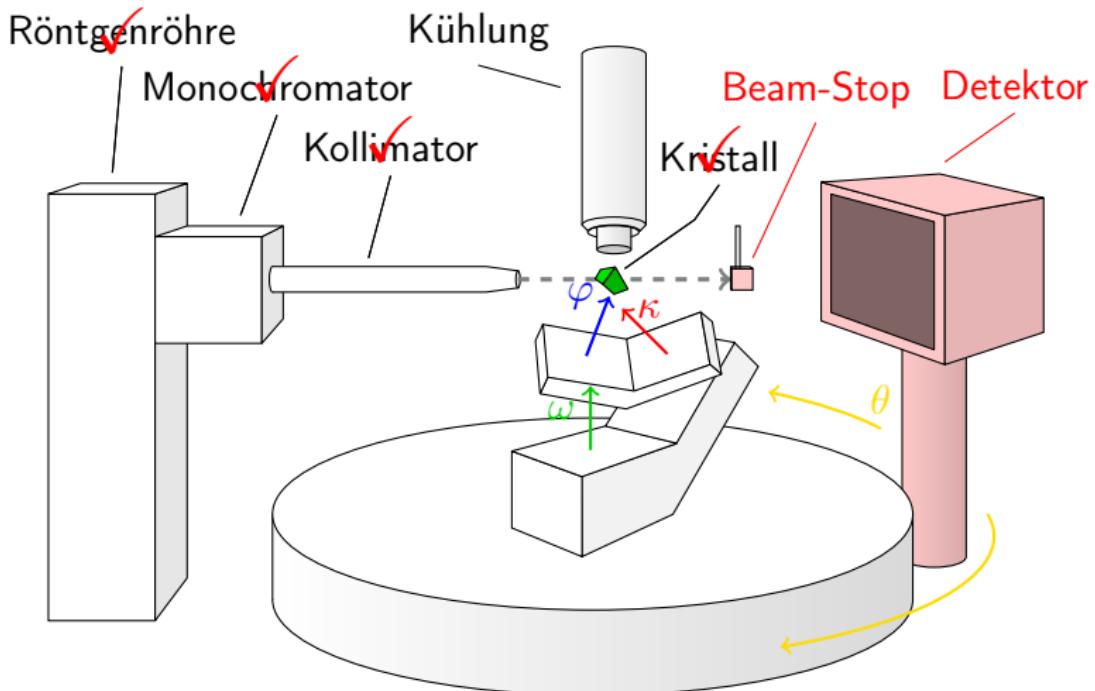
Monochromator und Kollimator



Wie werden die Daten aufgenommen?



Wie werden die Daten aufgenommen?



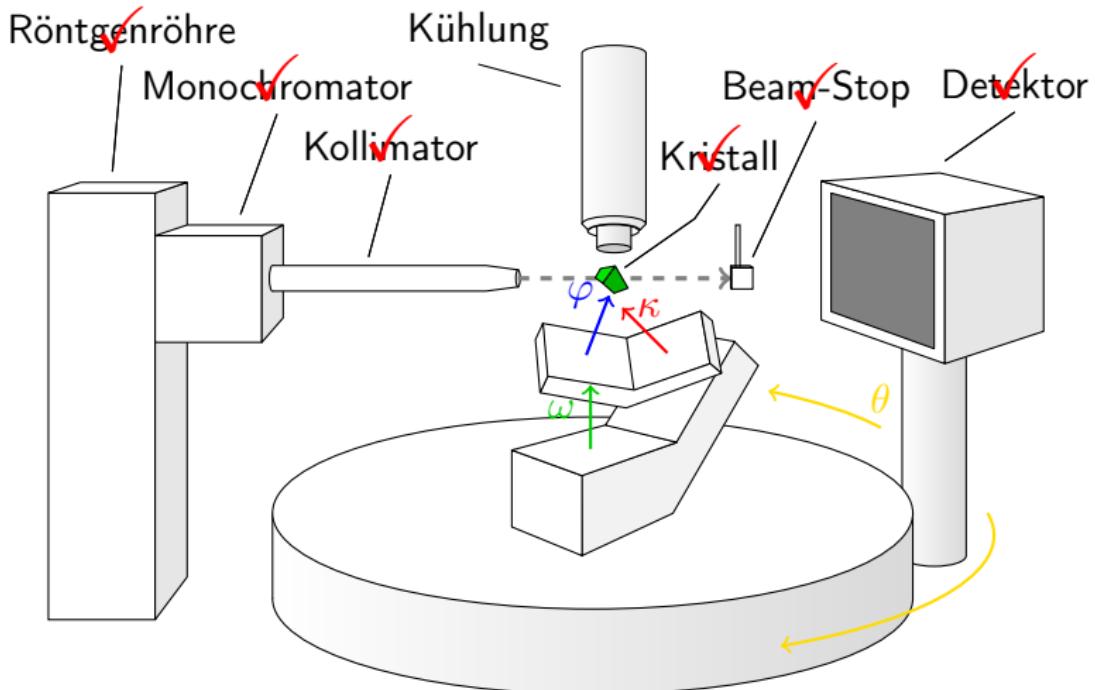
Detektion von Röntgenstrahlung

- Punktzähler
 - veraltet
- ortsaufgelöste Detektoren (Flächenzähler)
 - historisch: photographischer Film
 - CCD-Detektoren, CMOS
 - Image Plate Detektoren

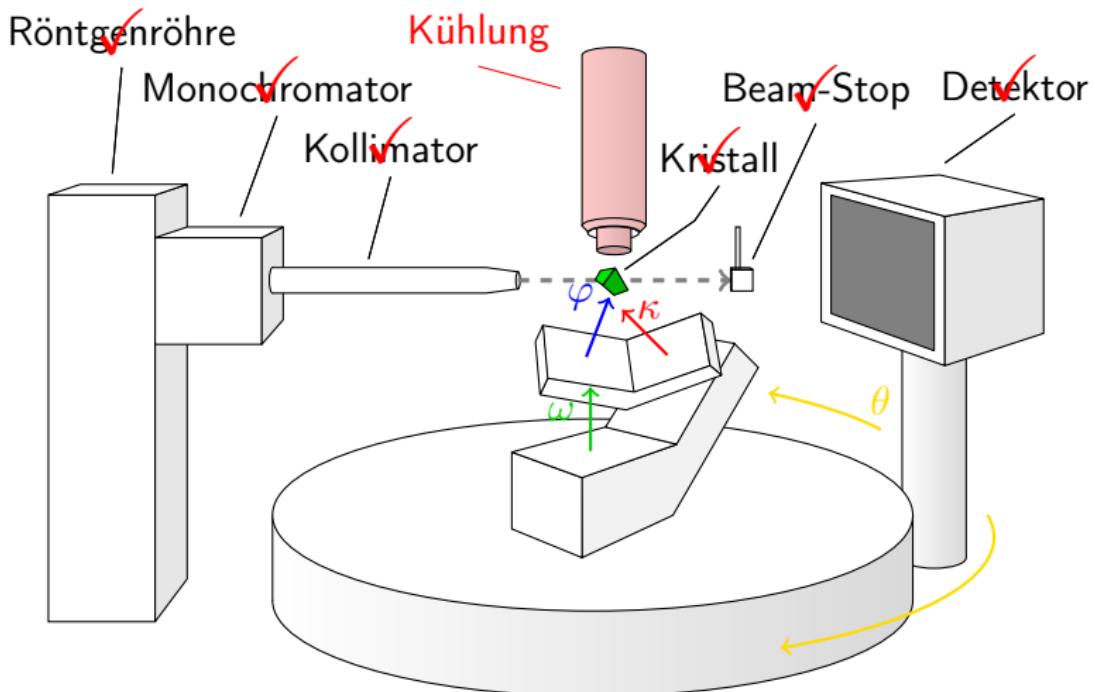
Detektion von Röntgenstrahlung

- CCD-Detektoren
 - über Flureszenzschild als Licht
- CMOS-Detektoren
 - teilweise direkte Detektion von Röntgenstrahlung möglich
 - schnell
- Image Plate Detektoren
 - röntgeninduzierte Redoxprozesse

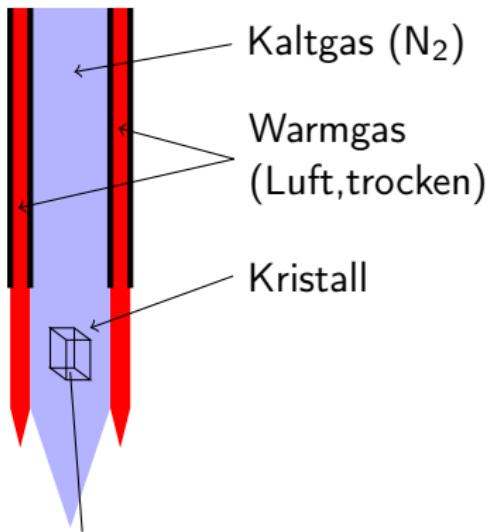
Wie werden die Daten aufgenommen?



Wie werden die Daten aufgenommen?

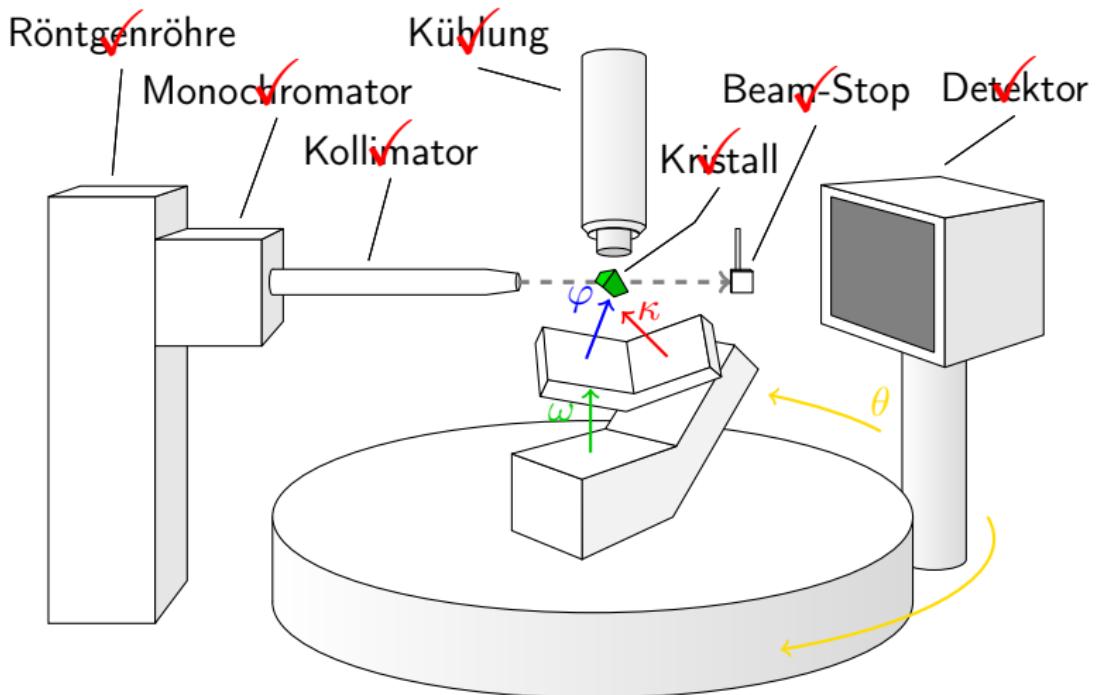


Kühlung



- Reduktion der Thermalbewegung
- Erstarren des Zauberöls
- Vereisung muss vermieden werden

Wie werden die Daten aufgenommen?



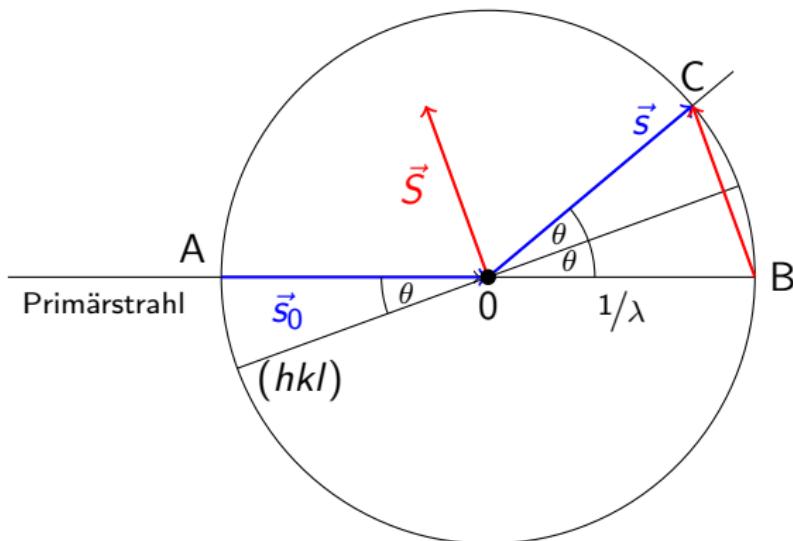
Verlauf einer Messung

- Kristall montieren und zentrieren
- einige Frames aufnehmen
- vorläufige Zelle bestimmen
- Abgleich mit Datenbank
 - unbekannt: messen
 - bekannt: nächster Kristall
- eigentliche Messung starten (mehrere hundert bis tausende Frames, z. T. > 24 h Messzeit)

Bestimmung der Elementarzelle

- Reflexe sind auf den Frames leicht zu identifizieren
- Goniometerwinkel und θ für die Reflexe sind bekannt
→ also auch die Richtung des ausfallenden Strahls
- aus Richtung der ein- und ausfallenden Strahlen kann die Elementarzelle bestimmt werden
→ Ewald-Konstruktion

Die Ewald-Kugel



$$\vec{S} = \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda}$$

$$S = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

Die Ewald-Kugel

Bragg

Ewald

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

$$\boxed{\frac{2 \sin \theta}{\lambda}} = \frac{n}{d} = nd^*$$

$$S = \boxed{\frac{2 \sin \theta}{\lambda}}$$

Die Ewald-Kugel

Bragg

Ewald

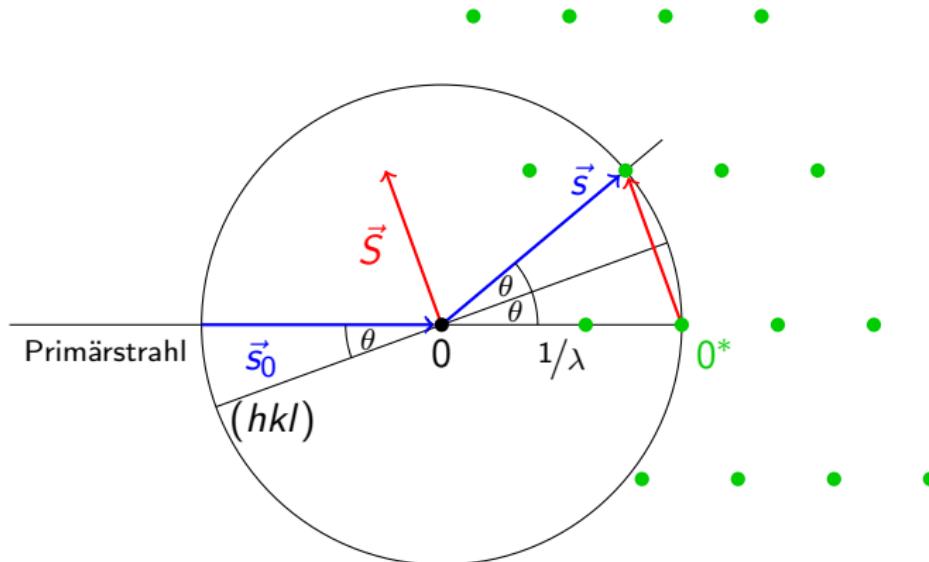
$$2d \sin \theta = n\lambda$$

$$\boxed{\frac{2 \sin \theta}{\lambda}} = \frac{n}{d} = nd^*$$

$$S = \boxed{\frac{2 \sin \theta}{\lambda}}$$

$$\boxed{nd^* = S \mapsto \vec{d}^* = \vec{S}}$$

Die Ewald-Kugel



Die Reflexbedingung ist erfüllt, wenn ein reziproker Gitterpunkt auf der Ewald-Kugel liegt.

Bestimmung der Elementarzelle

- Bestimmung der reduzierten Zelle durch Subtraktion der Beugungsvektoren
- falls nötig Umstellung um die Bravais-Zelle zu erhalten
- Überprüfung mit der „18-Regel“
 - Alle Nicht-Wasserstoffatome haben ein Volumen von 17 bis 19 \AA^3 . Passt die vorgeschlagene Summenformel in die gefundene Zelle?
- Abgleichen mit Datenbanken, früheren Messungen

Daten nach der Messung

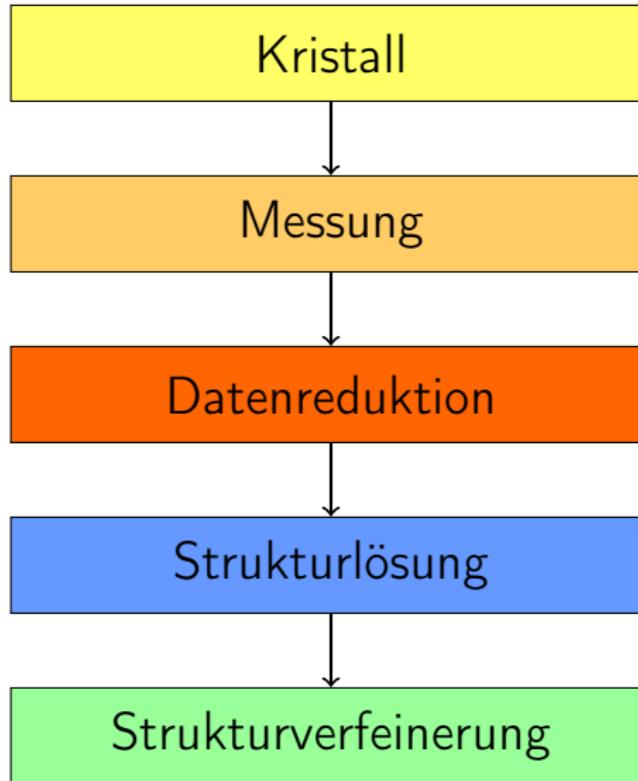
- mehrere hundert bis tausende Frames
- φ, ω, θ und evtl. κ bzw. χ dazu sind bekannt
- vorläufige Elementarzelle
- Orientierung der Basisvektoren relativ zu den Diffraktometerachsen (*Orientierungsmatrix*)

Strukturmodell



Einkristall

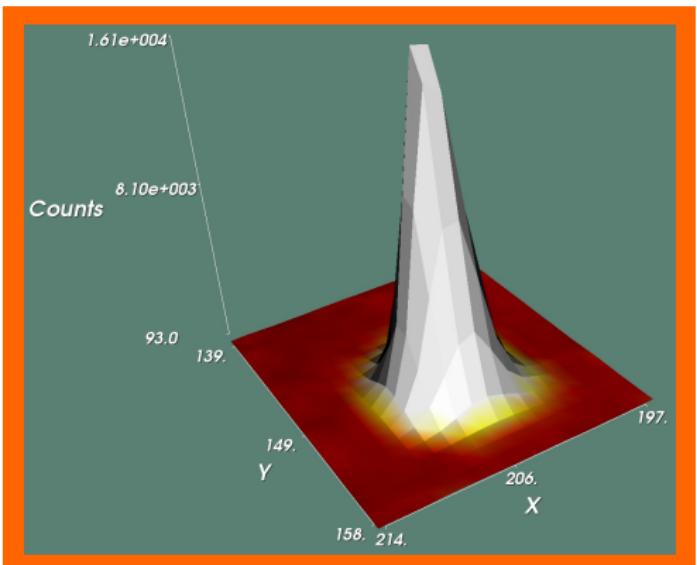
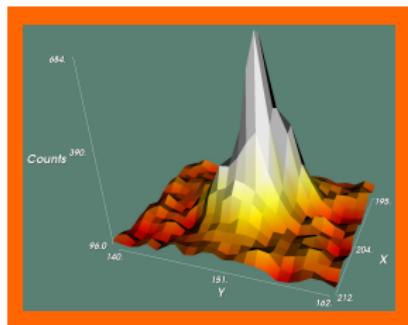
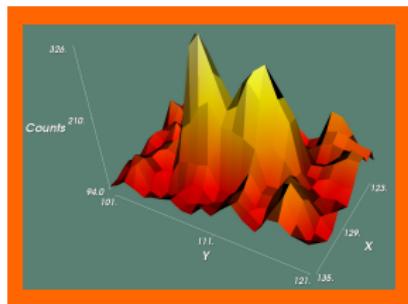
- Verfeinerte Atompositionen (x, y, z)
- Verfeinerte Thermalparameter
- Große Atompositionen (x, y, z)
- ElektronendichteVerteilung (x, y, z)
- Raumgruppe
- Absorptionskorrigierte Intensitäten (h, k, l)
- Verfeinerte Elementarzelle, „Roh“-Intensitäten (h, k, l)
- Hunderte Digitalphotos, (φ, ω, θ) evtl. κ/χ
- Vorläufige Elementarzelle
- Einige Digitalphotos
- Schön gewachsener Einkristall, der polarisiertes Licht gleichmäßig löscht



Auswertung der Frames

- Identifikation der Reflexe
- Bestimmung der Intensität der Reflexe
- genauere Bestimmung der Lage der Reflexe
 - genauere Elementarzelle
 - Orientierungsmatrix verfeinert
- Bestimmung der *Laue-Gruppe*

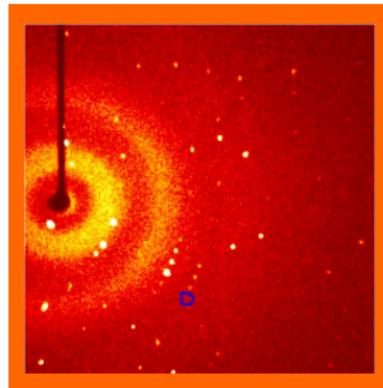
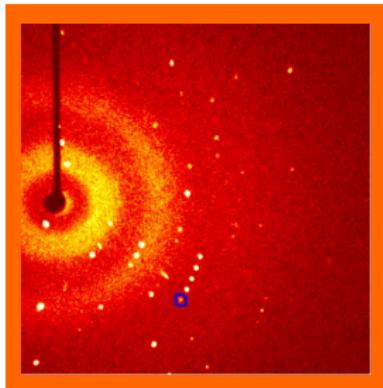
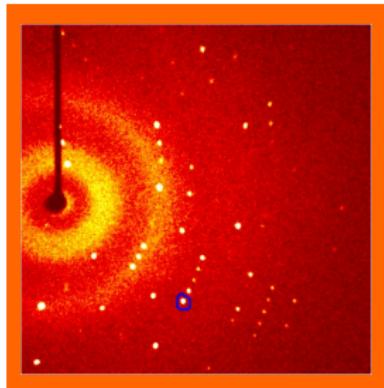
Identifikation der Reflexe



Reflexprofil, Trennung von Reflex und Untergrund

Bestimmung der Intensität der Reflexe

- Einfachster Weg: Aufsummierung aller Pixel, die zum Reflex gehören
- Generell: Integration über das Reflexprofil
- Je nach Messmethode sind Reflexe auf mehrere Frames verteilt



Verfeinerung der Orientierungsmatrix

- Vorab-Bestimmung mit ≥ 100 Reflexen
- Datenreduktion im Schnelldurchgang: für die vorläufige Zelle werden Reflexe nur identifiziert
- Nach Messung mehrere 1000 Reflexe
- Durch mehr Daten ist eine genauere Bestimmung möglich

Datenqualität

$$R(\sigma) = \frac{\sum \sigma(I)}{\sum I}$$

Symmetrie des Beugungsbildes

- Das Beugungsbild hat mindestens Zentrosymmetrie
 - Friedel'sches Gesetz
 - hkl und $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ sind äquivalent (haben dieselbe Intensität)
- je nach Kristallsystem auch mehr
 - Laue-Gruppe

Bestimmung der Laue-Gruppe

- Symmetriegruppen des Beugungsbildes werden Laue-Gruppen genannt
- Äquivalente Reflexe haben die Symmetrie der Kristallklasse plus Inversionszentrum
- Bestimmung/Kontrolle der Laue-Gruppe mit R_{int}

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |I - \langle I_{\text{äquiv}} \rangle|}{\sum I}$$

Strukturmodell



Einkristall

- Verfeinerte Atompositionen (x, y, z)
- Verfeinerte Thermalparameter
- Große Atompositionen (x, y, z)
- ElektronendichteVerteilung (x, y, z)
- Raumgruppe
- Absorptionskorrigierte Intensitäten (h, k, l)
- Verfeinerte Elementarzelle, „Roh“-Intensitäten (h, k, l)
- Hunderte Digitalphotos, (φ, ω, θ) evtl. κ/χ
- Vorläufige Elementarzelle
- Einige Digitalphotos
- Schön gewachsener Einkristall, der polarisiertes Licht gleichmäßig löscht

Absorptionskorrektur

- kugelförmiger Kristall
- Flächen indexieren
- semi-empirisch aus äquivalenten Reflexen

Absorptionskorrektur

- **kugelförmiger Kristall**
 - alle Reflexe mit ähnlichem Fehler behaftet
 - relativ zueinander geringere Fehler
- Flächen indexieren
- semi-empirisch aus äquivalenten Reflexen

Absorptionskorrektur

- kugelförmiger Kristall
- **Flächen indexieren**
 - schön gewachsene Kristallflächen nötig
 - Weglänge des Röntgenstrahls durch den Kristall berechenbar
 - Korrektur durch Lambert-Beer'sches Gesetz
- semi-empirisch aus äquivalenten Reflexen

Absorptionskorrektur

- kugelförmiger Kristall
- Flächen indexieren
- **semi-empirisch aus äquivalenten Reflexen**
 - Intensitätsabweichungen bei äquivalenten Reflexen
 - Minimierung der Abweichungen
 - hohe Redundanz nötig um zu aussagekräftigen Ergebnissen zu kommen

Strukturmodell



Einkristall

- Verfeinerte Atompositionen (x, y, z)
- Verfeinerte Thermalparameter
- Große Atompositionen (x, y, z)
- ElektronendichteVerteilung (x, y, z)
- Raumgruppe
- Absorptionskorrigierte Intensitäten (h, k, l)
- Verfeinerte Elementarzelle, „Roh“-Intensitäten (h, k, l)
- Hunderte Digitalphotos, (φ, ω, θ) evtl. κ/χ
- Vorläufige Elementarzelle
- Einige Digitalphotos
- Schön gewachsener Einkristall, der polarisiertes Licht gleichmäßig löscht

Bestimmung der Raumgruppe

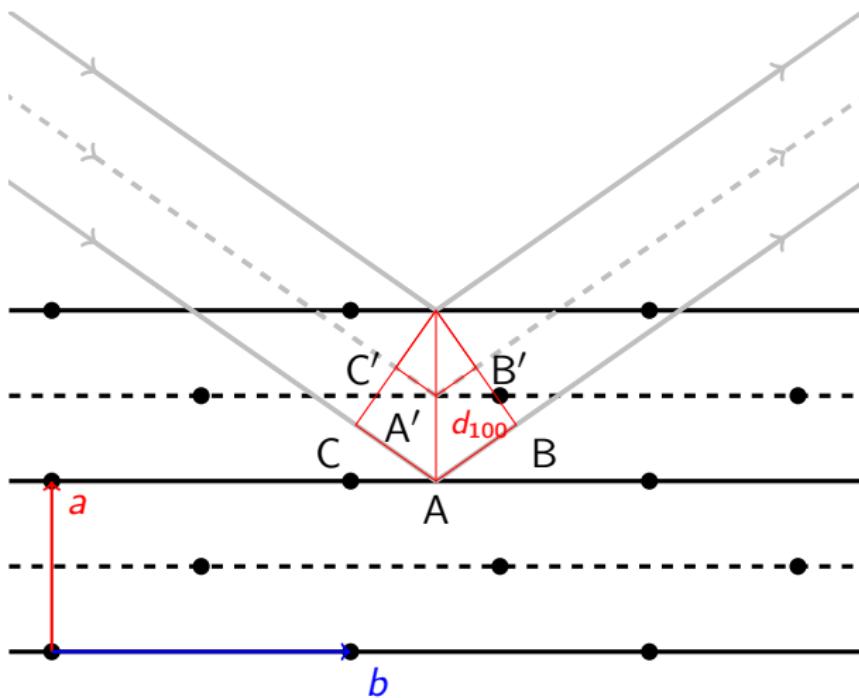
Eingrenzung in mehreren Schritten:

- Metrik des Gitters
- Laue-Gruppe, eindeutige Bestimmung des Gittertyps
- systematische Auslöschen
- Intensitätsstatistik (zentro/nicht-zentro)
- Ausprobieren bei keinem eindeutigen Ergebnis

Systematische Auslöschungen

- integral
 - alle $hkl \mapsto$ Gitterzentrierungen
- zonal
 - Ebenen \mapsto Gleitspiegelebenen
- seriell
 - Geraden \mapsto Schraubenachsen

Systematische Auslöschungen



Strukturmodell



Einkristall

- Verfeinerte Atompositionen (x, y, z)
- Verfeinerte Thermalparameter
- Große Atompositionen (x, y, z)
- ElektronendichteVerteilung (x, y, z)
- Raumgruppe
- Absorptionskorrigierte Intensitäten (h, k, l)
- Verfeinerte Elementarzelle, „Roh“-Intensitäten (h, k, l)
- Hunderte Digitalphotos, (φ, ω, θ) evtl. κ/χ
- Vorläufige Elementarzelle
- Einige Digitalphotos
- Schön gewachsener Einkristall, der polarisiertes Licht gleichmäßig löscht