Strukturmethoden:

Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen

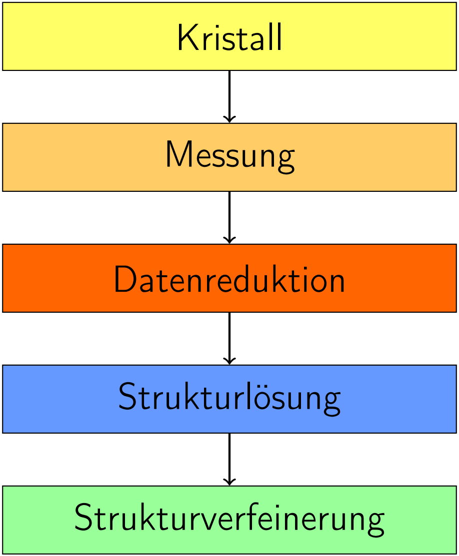
Sommersemester 2025

Christoph Wölper

Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen

Was bisher geschah

- Diffraktometer
  - → Funktion
  - → Bestandteile
- Bestimmung der Elementarzelle
  - → Ewaldkugel
- Datenreduktion
  - → Reflexprofile
  - → Intensitätsbestimmung
  - → Laue-Gruppe
- Absorptionskorrektur
  - → Wellenlängenabhängig
- Raumgruppenbestimmung
  - → systematische Auslöschungen


Kristall
Messung
Datenreduktion
Strukturlösung
Strukturverfeinerung

Wie komme ich von den Intensitäten zur Elektronendichte?

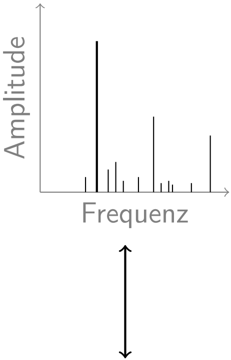
Intensitäten
$I(hkl)$

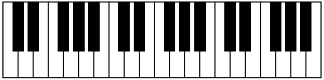
?

Elektronendichte
$\rho(xyz)$

Analogie in der Akustik

- Warum klingt ein Klavier anders als eine Gitarre wenn sie den selben Ton spielen?
- Warum klingen beide anders als der Sinus-Ton eines Synthesizers?





Wie komme ich von den Intensitäten zur Elektronendichte?

Intensitäten
$I(hkl)$

?

Elektronendichte
$\rho(xyz)$

Wie komme ich von den Intensitäten zur Elektronendichte?

$$
\begin{tikzcd}
\text{Intensitäten} \atop I(hkl) \arrow[r, leftrightarrow] & \text{Strukturfaktoren} \atop \vec{F}(hkl) \arrow[d, leftrightarrow] \\
 & \text{Elektronendichte} \atop \rho(xyz)
\end{tikzcd}
$$

Die Strukturfaktorgleichung

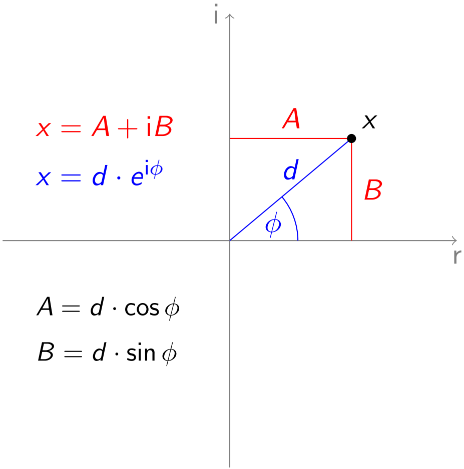
Exkurs: Gauss'sche Zahlenebene

$$x = A + \mathrm{i}B$$

$$x = d \cdot e^{\mathrm{i}\phi}$$

$$A = d \cdot \cos\phi$$

$$B = d \cdot \sin\phi$$



Die Strukturfaktorgleichung

$$\vec{F}_{hkl} = \sum_{1}^{n} f_{j_n} \cdot e^{2\pi \mathrm{i}(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

Die Strukturfaktorgleichung

$$\vec{F}_{hkl} = \sum_{1}^{n} f_{j_n} \cdot e^{2\pi \mathrm{i}(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

Don't panic!

Die Strukturfaktorgleichung

Streufaktor für Atomtyp j

Werte zwischen 1 und -1 abhängig davon wie exakt das Atom in der Millerebene liegt

$$\vec{F}_{hkl} = \sum_{1}^{n} f_{j_n} \cdot e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

für jeden Reflex einen Strukturfaktor

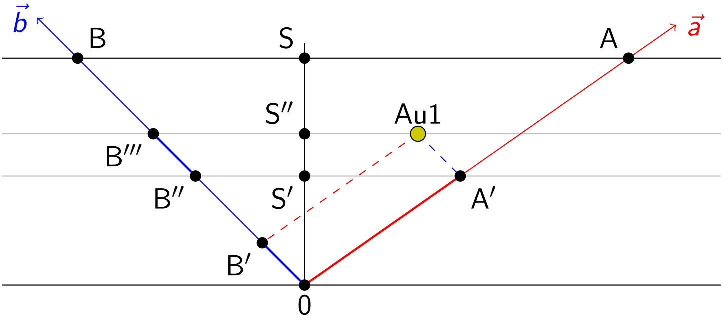
für jedes der n Atome in der Elementarzelle einen Summanden

Die Strukturfaktorgleichung

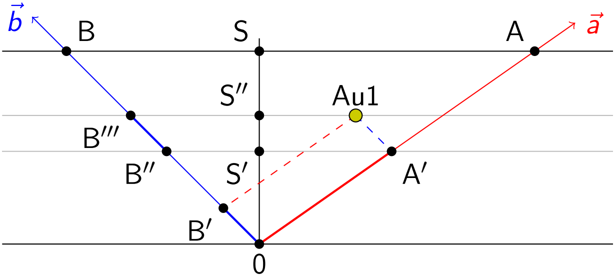
$$\vec{F}_{hkl} = \sum_{1}^{n} f_{j_n} \cdot e^{2\pi \mathrm{i}(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

- In jedem Strukturfaktor sind Informationen zu allen Atomen der Struktur enthalten
- Der Beitrag eines bestimmten Atoms hängt von seiner Atomsorte und seiner Lage relativ zur Millerebene ab

Phasenverschiebung



Phasenverschiebung



$\overline{0S} = d_{hk}$ $\quad \overline{0A'} = x_{\mathrm{Au1}} \cdot a$ $\quad \overline{0B'} = y_{\mathrm{Au1}} \cdot b$ $\quad \overline{0A} = {}^{a}/_{h}$ $\quad \overline{0B} = {}^{b}/_{k}$

$$\frac{\overline{0S'}}{\overline{0S}} = \frac{\overline{0A'}}{\overline{0A}}, \quad \frac{\overline{S'S''}}{\overline{0S}} = \frac{\overline{0B'}}{\overline{0B}}$$

Phasenverschiebung

$$\frac{\overline{\mathrm{0S'}}}{\overline{\mathrm{0S}}} = \frac{\overline{\mathrm{0A'}}}{\overline{\mathrm{0A}}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\overline{\mathrm{0S'}}}{d_{hk}} = \frac{x_{\mathrm{Au1}} \cdot a}{a/h} \Leftrightarrow \overline{\mathrm{0S'}} = d_{hk} \cdot h \cdot x_{\mathrm{Au1}}$$

$$\frac{\overline{\mathrm{S'S''}}}{\overline{\mathrm{0S}}} = \frac{\overline{\mathrm{0B'}}}{\overline{\mathrm{0B}}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\overline{\mathrm{S'S''}}}{d_{hk}} = \frac{y_{\mathrm{Au1}} \cdot b}{b/k} \Leftrightarrow \overline{\mathrm{S'S''}} = d_{hk} \cdot k \cdot y_{\mathrm{Au1}}$$

$$\frac{\overline{\mathrm{0S'}} + \overline{\mathrm{S'S''}}}{d_{hk}} = \frac{\phi}{2\pi}$$

$$\frac{d_{hk} \cdot h \cdot x_{\mathrm{Au1}} + d_{hk} \cdot k \cdot y_{\mathrm{Au1}}}{d_{hk}} = \frac{\phi}{2\pi}$$

$$\phi = 2\pi(h \cdot x_{\mathrm{Au1}} + k \cdot y_{\mathrm{Au1}})$$

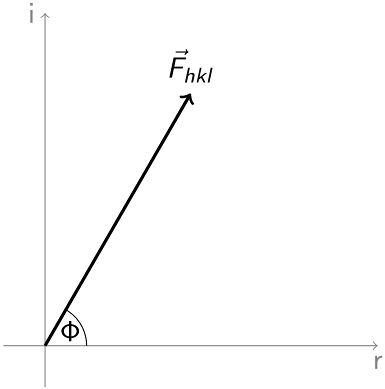
Die Strukturfaktorgleichung

$$\vec{F}_{hkl} = \sum_{1}^{n} f_{j_n} \cdot e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

- In jedem Strukturfaktor sind Informationen zu allen Atomen der Struktur enthalten
- Der Beitrag eines bestimmten Atoms hängt von seiner Atomsorte und seiner Lage relativ zur Millerebene ab

Die Strukturfaktorgleichung

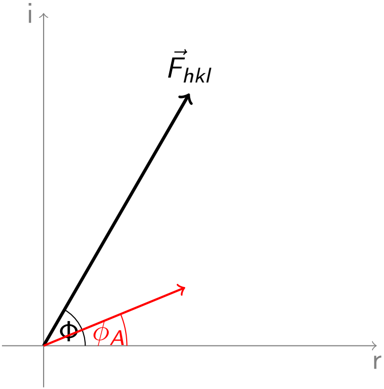
$$\vec{F}_{hkl} =$$



Beispiel mit drei Atomen A, B und C

Die Strukturfaktorgleichung

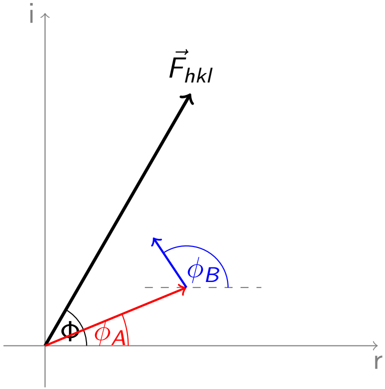
$$\vec{F}_{hkl} = f_A \cdot e^{\mathrm{i}\phi_A}$$



$$\phi_A = 2\pi(hx_A + ky_A + lz_A)$$

Die Strukturfaktorgleichung

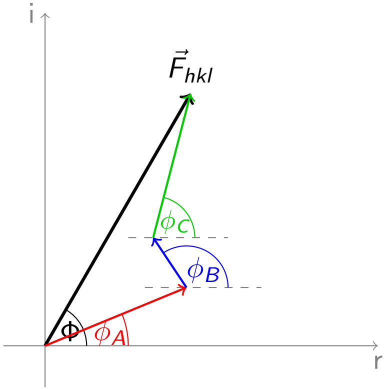
$$\vec{F}_{hkl} = f_A \cdot e^{\mathrm{i}\phi_A} + f_B \cdot e^{\mathrm{i}\phi_B}$$



$$\phi_A = 2\pi(hx_A + ky_A + lz_A)$$
$$\phi_B = 2\pi(hx_B + ky_B + lz_B)$$

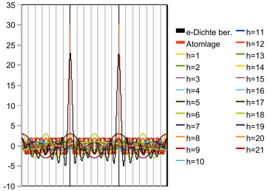
Die Strukturfaktorgleichung

$$\vec{F}_{hkl} = f_A \cdot e^{\mathrm{i}\phi_A} + f_B \cdot e^{\mathrm{i}\phi_B} + f_C \cdot e^{\mathrm{i}\phi_C}$$

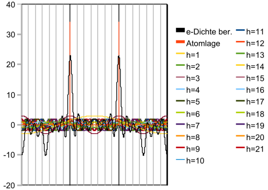


$$\phi_A = 2\pi(hx_A + ky_A + lz_A)$$
$$\phi_B = 2\pi(hx_B + ky_B + lz_B)$$
$$\phi_C = 2\pi(hx_C + ky_C + lz_C)$$

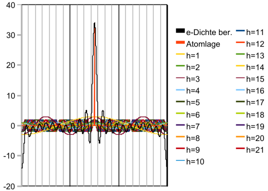
Phasen sind wichtig



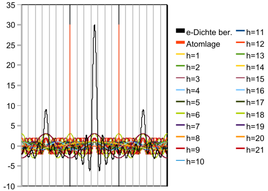
Struktur 1



1 mit Amplituden von 2



Struktur 2



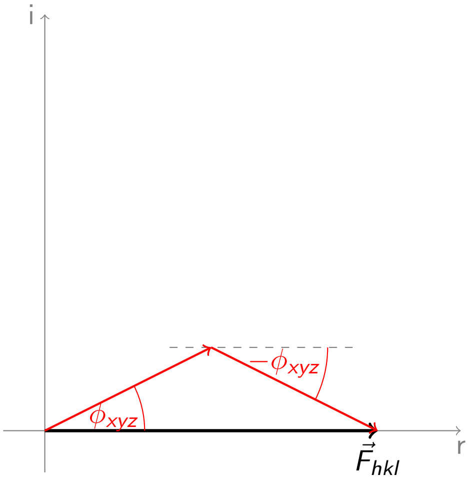
1 mit Phasen von 2

Zentrosymmetrie

Beispiel:
Atom mit Koordinaten x, y, z und seine symmetrie-äquivalente Position $-x$, $-y$, $-z$

$$\vec{F}_{hkl} = f \cdot e^{2\pi \mathrm{i}(hx+ky+lz)} + f \cdot e^{2\pi \mathrm{i}(h(-x)+k(-y)+l(-z))}$$
$$\vec{F}_{hkl} = f \cdot e^{2\pi \mathrm{i}(hx+ky+lz)} + f \cdot e^{-2\pi \mathrm{i}(hx+ky+lz)}$$

Zentrosymmetrie



Zentrosymmetrie

Beispiel:
Atom mit Koordinaten x, y, z und seine symmetrie-äquivalente Position $-x$, $-y$, $-z$

$$\vec{F}_{hkl} = f \cdot e^{2\pi \mathrm{i}(hx+ky+lz)} + f \cdot e^{2\pi \mathrm{i}(h(-x)+k(-y)+l(-z))}$$
$$\vec{F}_{hkl} = f \cdot e^{2\pi \mathrm{i}(hx+ky+lz)} + f \cdot e^{-2\pi \mathrm{i}(hx+ky+lz)}$$

Zentrosymmetrie schränkt die Phasen auf 1 und -1 bzw. 0° und 180° ein

Das Friedel'sches Gesetz

- für $\vec{F}_{hkl}$

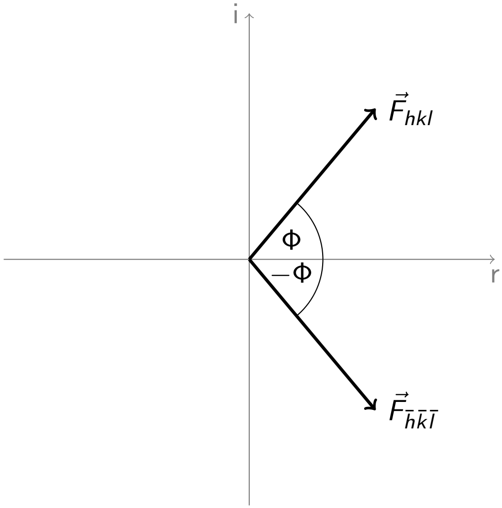
$$\vec{F}_{hkl} = \sum f \cdot e^{2\pi \mathrm{i}(hx+ky+lz)}$$

- für den symmetrieäquivalenten Reflex $\vec{F}_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$

$$\vec{F}_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = \sum f \cdot e^{2\pi \mathrm{i}((-h)x+(-k)y+(-l)z)}$$

$$\vec{F}_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = \sum f \cdot e^{-2\pi \mathrm{i}(hx+ky+lz)}$$

Das Friedel'sches Gesetz



Wie komme ich von den Intensitäten zur Elektronendichte?

$$
\begin{tikzcd}
\begin{array}{c}\text{Intensitäten}\\ I(hkl)\end{array} \arrow[r, leftrightarrow] & \begin{array}{c}\text{Strukturfaktoren}\\ \vec{F}(hkl)\end{array} \arrow[d, leftrightarrow] \\
 & \begin{array}{c}\text{Elektronendichte}\\ \rho(xyz)\end{array}
\end{tikzcd}
$$

Wie komme ich von den Intensitäten zur Elektronendichte?

$$\begin{tikzcd} \begin{array}{c}\text{Intensitäten}\\ I(hkl)\end{array} \arrow[rr, leftrightarrow] & & \begin{array}{c}\text{Strukturfaktoren}\\ \vec{F}(hkl)\end{array} \arrow[d, shift left, "\text{Fourier-Transformation}"] \\ & & \begin{array}{c}\text{Elektronendichte}\\ \rho(xyz)\end{array} \arrow[u, shift left, "\text{Fourier-Transformation}"] \end{tikzcd}$$

Wie komme ich von den Intensitäten zur Elektronendichte?

Intensitäten $I(hkl)$ $\overset{\propto}{\rightleftarrows}$ $|F|^2(hkl)$

$$\begin{tikzcd}
\text{Strukturfaktoren } \vec{F}(hkl) \arrow[d, shift left, "\text{Fourier-Transformation}"] \\
\text{Elektronendichte } \rho(xyz) \arrow[u, shift left, "\text{Fourier-Transformation}"]
\end{tikzcd}$$

Wie komme ich von den Intensitäten zur Elektronendichte?

$$\begin{tikzcd}
\begin{array}{c}\text{Intensitäten}\\ I(hkl)\end{array} \arrow[r, shift right] & {|F|^2(hkl)} \arrow[l, shift right, "\propto"'] \arrow[r, shift right, red, "/\!/"] & \begin{array}{c}\text{Strukturfaktoren}\\ \vec{F}(hkl)\end{array} \arrow[l, shift right] \arrow[d, shift left, "\text{Fourier-Transformation}"] \\
& & \begin{array}{c}\text{Elektronendichte}\\ \rho(xyz)\end{array} \arrow[u, shift left, "\text{Fourier-Transformation}"]
\end{tikzcd}$$

Wie komme ich von den Intensitäten zur Elektronendichte?

$$
\begin{tikzcd}[column sep=large, row sep=huge]
\begin{array}{c}\text{Intensitäten}\\ I(hkl)\end{array} \arrow[r, shift right] & |F|^2(hkl) \arrow[l, shift right, "\propto"'] \arrow[r, shift right, red, "/\!/" marking] & \begin{array}{c}\text{Strukturfaktoren}\\ \vec{F}(hkl)\end{array} \arrow[l, shift right] \arrow[d, shift left, "\text{Fourier-Transformation}"] \\
 & & \begin{array}{c}\text{Elektronendichte}\\ \rho(xyz)\end{array} \arrow[u, shift left, "\text{Fourier-Transformation}"]
\end{tikzcd}
$$

Sch. . . !

War alles umsonst?

oder wissenschaftlich:
Das Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse