Strukturmethoden:

Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen

Sommersemester 2025

Christoph Wölper

Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen

Was bisher geschah

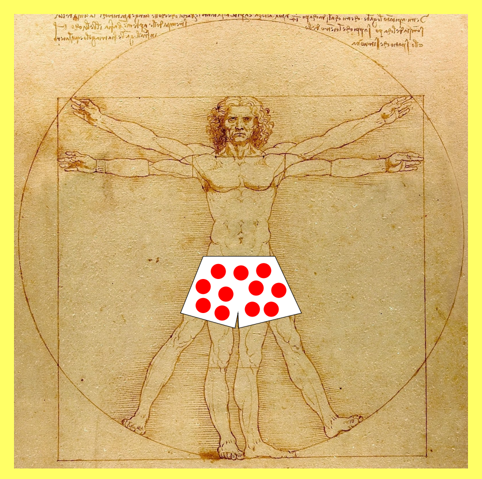
- Was ist Röntgenstrukturanalyse?
- Kristallzucht
- Kristallbeschreibung durch Gitter
- Miller-Ebenen
- reziprokes Gitter

Was ist Symmetrie?

Was ist Symmetrie?

Ein Objekt ist symmetrisch, wenn man es durch eine Operation in einen Zustand überführen kann, der vom Ausgangszustand nicht unterscheidbar ist.
In Kristallen ist das „Objekt“ üblicherweise eine Gruppe von Molekülen, kann aber auch ein einzelnes Molekül sein.

Was ist Symmetrie?



Wie wird Symmetrie mathematisch beschrieben?

$$\mathbf{r}' = \mathbf{R}_{sym}\mathbf{r} + \mathbf{t}_{sym}$$

$$\mathbf{R}_n = \begin{pmatrix} \cos 2\pi/n & -\sin 2\pi/n & 0 \\ \sin 2\pi/n & \cos 2\pi/n & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, 4, 6$$

$$\mathbf{R}_{\bar{n}} = \begin{pmatrix} -\cos 2\pi/n & \sin 2\pi/n & 0 \\ -\sin 2\pi/n & -\cos 2\pi/n & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, 4, 6$$

Der Rest ist trivial

Wie wird Symmetrie mathematisch beschrieben?

$$\mathbf{r}' = \mathbf{R}_{sym}\mathbf{r} + \mathbf{t}_{sym}$$

$$\mathbf{R}_n = \begin{pmatrix} \cos 2\pi/n & -\sin 2\pi/n & 0 \\ \sin 2\pi/n & \cos 2\pi/n & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, 4, 6$$

$$\mathbf{R}_{\bar{n}} = \begin{pmatrix} -\cos 2\pi/n & \sin 2\pi/n & 0 \\ -\sin 2\pi/n & -\cos 2\pi/n & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, 4, 6$$

Der Rest ist trivial **???**

Wie wird Symmetrie mathematisch beschrieben?

- Mathematik ist sehr abstrakt und exakt
- vereinfachen und veranschaulichen
- nicht übertreiben:
  `http://www.phdcomics.com/comics.php?n=1174`

Symmetrie-Operatoren

$$\boxed{\mathbf{r}' = \mathbf{R}_{sym}\mathbf{r} + \mathbf{t}_{sym}}$$

- Transformation von $\mathbf{r}$ nach $\mathbf{r}'$
- Rotationmatrix $\mathbf{R}_{sym}$ 3×3 Matrix
- $\mathbf{t}_{sym}$ beschreibt Translationsanteil

Das Hermann-Maugin-System

- Drehachsen n
- Inversionsdrehachsen $\bar{n}$
- Kombination mit Gittertranslation

Drehachsen

Eine Rotation um $^{360}/_{n}{}^{\circ}$ um die c-Achse lässt sich so beschreiben:

$$\mathbf{R}_n = \begin{pmatrix} \cos 2\pi/n & -\sin 2\pi/n & 0 \\ \sin 2\pi/n & \cos 2\pi/n & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, 4, 6$$

Eine Drehachse behält die Händigkeit bei:

$$\det \mathbf{R}_n = 1$$

Wie wird Symmetrie mathematisch beschrieben?

Drehachsen

Wie berechne ich die Position eines symmetrieäquivalenten Atoms?

Beispiel: 2-Achse (Rotation um 180° um *c*)

$$\mathbf{R}_2 = \begin{pmatrix} \cos 2\pi/2 & -\sin 2\pi/2 & 0 \\ \sin 2\pi/2 & \cos 2\pi/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{r}' = \mathbf{R}_{sym}\mathbf{r} + \mathbf{t}_{sym}$$

$$\mathbf{r}' = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{r}$$

Drehachsen

Wie berechne ich die Position eines symmetrieäquivalenten Atoms?

Beispiel: 2-Achse (Rotation um 180° um c)

$$\mathbf{r}' = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{r}$$

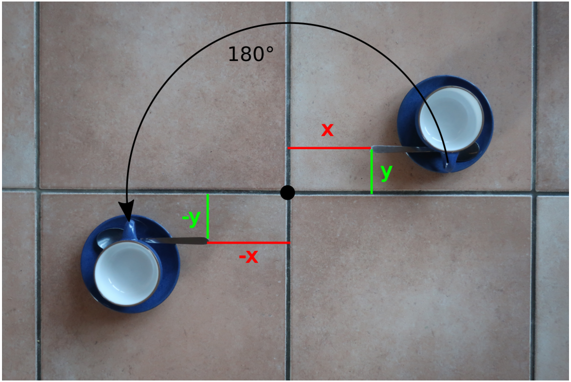
- $\mathbf{r}'$ setzt sich aus den Koordination x', y' und z' zusammen
- $\mathbf{r}$ setzt sich aus den Koordination x, y und z zusammen

$$\begin{aligned} x' &= -1x + 0y + 0z = -x \\ y' &= 0x + -1y + 0z = -y \\ z' &= 0x + 0y + 1z = z \end{aligned}$$

Drehachsen

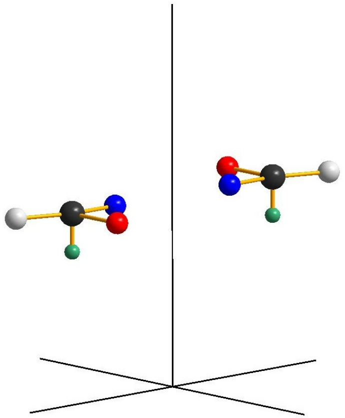
Wie berechne ich die Position eines symmetrieäquivalenten Atoms?

Beispiel: 2-Achse (Rotation um 180° um c)



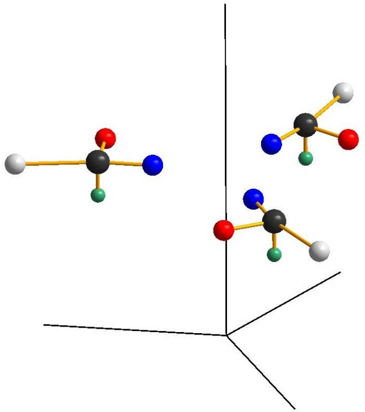
Drehachsen

2



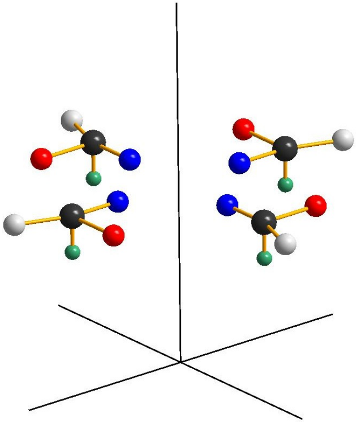
Drehachsen

3



Drehachsen

4



Drehachsen

- Wenn man eine *n*-zählige Drehachse *n* mal anwendet erhält man wieder die Ausgangsposition
- *Sonderfall:* die 1-zählige Drehachse lässt das Objekt unverändert (Einheitselement)

Inversionsdrehachsen

Eine $\bar{n}$ Inversionsdrehachse (Kombination aus Rotation $^{360}/_{n}{}^{\circ}$ und Inversion) entlang der c-Achse lässt sich so beschreiben:

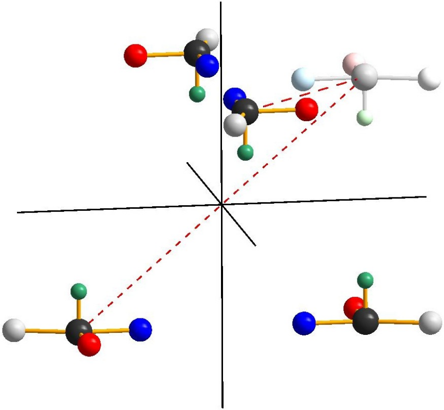
$$\mathbf{R}_{\bar{n}} = \begin{pmatrix} -\cos 2\pi/n & \sin 2\pi/n & 0 \\ -\sin 2\pi/n & -\cos 2\pi/n & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, 4, 6$$

Eine Inversionsdrehachse ändert die Händigkeit:

$$\det \mathbf{R}_{\bar{n}} = -1$$

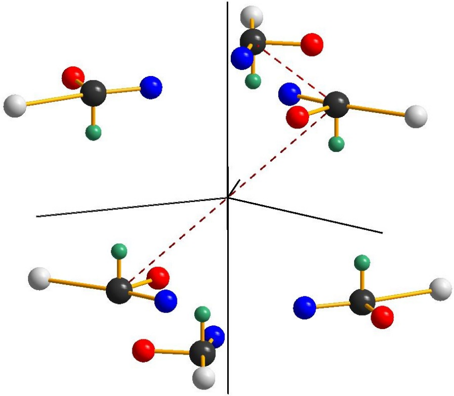
Inversionsdrehachsen

$\bar{4}$



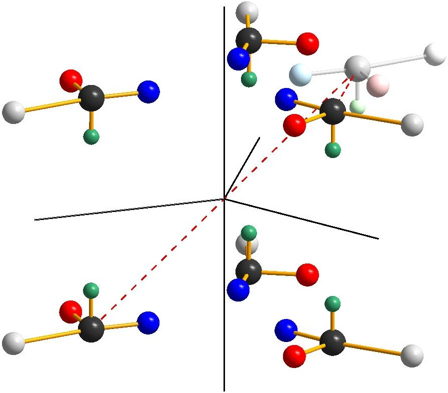
Inversionsdrehachsen

$\bar{3}$



Inversionsdrehachsen

$\bar{6}$



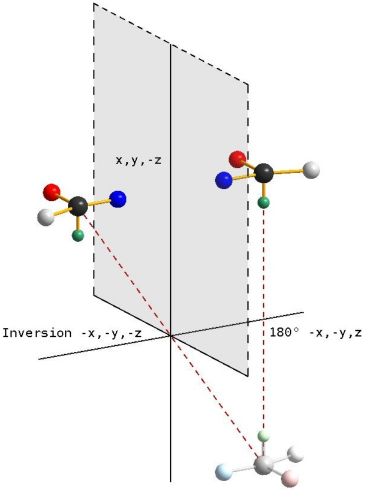
Inversionsdrehachsen

- Wenn man eine $\bar{n}$-zählige Inersionsdrehachse n mal anwendet ($2n$ bei ungeradem n) erhält man wieder die Ausgangsposition
- *Sonderfall:* die $\bar{1}$-Inversionsdrehachse entspricht einer Inversion, da die Drehung um 360° das Objekt unverändert lässt

Inversionsdrehachsen

Keine Spiegelebenen?!

Inversionsdrehachsen



Keine Spiegelebenen?!

- $\bar{2}$-Achse beschreibt Spiegelung senkrecht zu dieser Achse
- wird üblicherweise mit *m* bezeichnet

Kristallklassen

- Es gibt 32 verschiedene Möglichkeiten die verschiedenen Drehachsen und Inversionsdrehachsen zu kombinieren.
- Diese 32 Kombinationen werden als *Kristallklassen* bezeichnet.

Symmetrie und Gittertranslation

Schraubenachse n_m

Alle Drehachsen lassen sich mit der Gittertranslation kombinieren

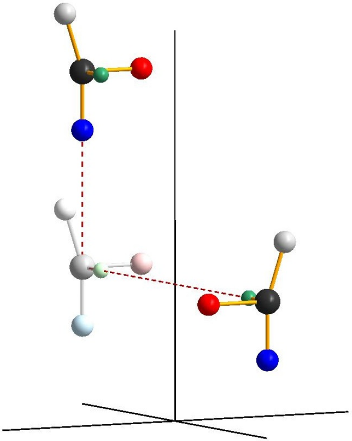
$$\mathbf{R_{n_m}} = \begin{pmatrix} \cos 2\pi/n & -\sin 2\pi/n & 0 \\ \sin 2\pi/n & \cos 2\pi/n & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{t_{n_m}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{m}{n} \end{pmatrix}$$

$$\text{mit } n = 1, 2, 3, 4, 6 \quad \text{und} \quad m \leq n - 1$$

Translation erfolgt immer entlang der Achse um die gedreht wird

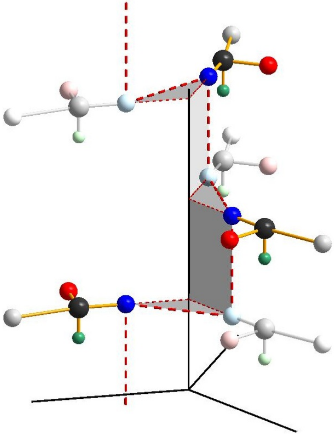
Symmetrie und Gittertranslation

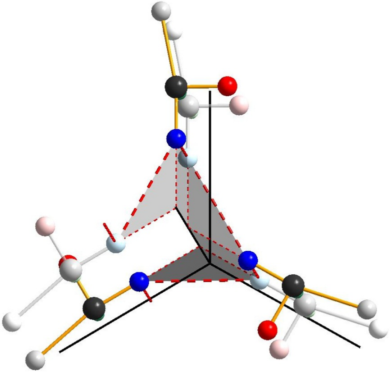
Schraubenachse 2_1



Symmetrie und Gittertranslation

Schraubenachse 3_1





Symmetrie und Gittertranslation

Gleitspiegelebene

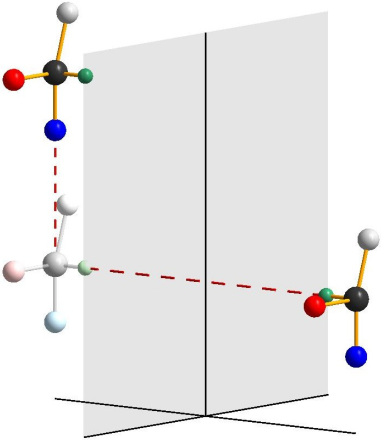
Spiegelebenen lassen sich mit der Gittertranslation kombinieren

$$\mathbf{R_m} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{t} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ 0 \end{pmatrix}$$

Translation erfolgt immer um $^1/_2$ innerhalb der Spiegelebene.

Symmetrie und Gittertranslation

Gleitspiegelebene



Wie wird Symmetrie mathematisch beschrieben?

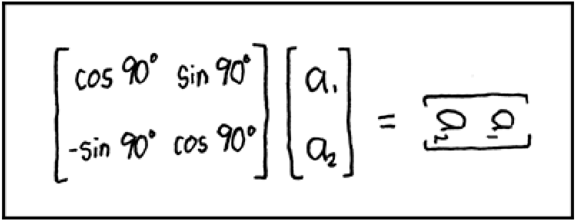
$$\mathbf{r}' = \mathbf{R}_{sym}\mathbf{r} + \mathbf{t}_{sym}$$

$$\mathbf{R}_n = \begin{pmatrix} \cos 2\pi/n & -\sin 2\pi/n & 0 \\ \sin 2\pi/n & \cos 2\pi/n & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, 4, 6$$

$$\mathbf{R}_{\bar{n}} = \begin{pmatrix} -\cos 2\pi/n & \sin 2\pi/n & 0 \\ -\sin 2\pi/n & -\cos 2\pi/n & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, 4, 6$$

Der Rest ist trivial **!!!**

Wie wird Symmetrie mathematisch beschrieben?



www.xkcd.com

Alles klar?