Strukturmethoden:

Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen

Sommersemester 2025

Christoph Wölper

Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen

Was bisher geschah

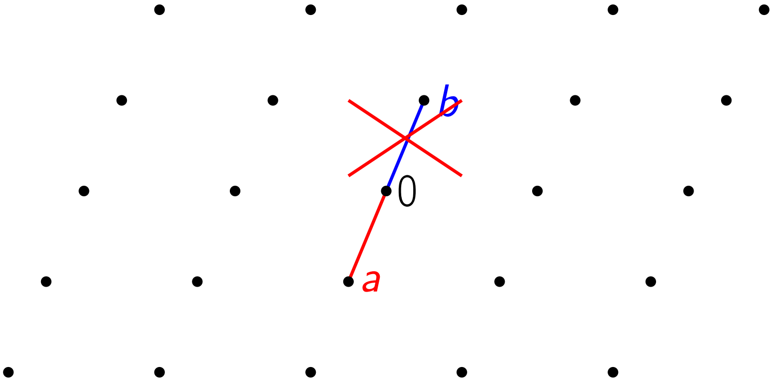
- Symmetrie gibt's überall
- Hermann-Maugin-System
  - → Drehachsen
  - → Inversionsdrehachsen
  - → Kombination mit Translationssymmetrie
- Rotationsmatrizen, Symmetrieoperationen

Gitter im Detail

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

Wahl der Elementarzelle

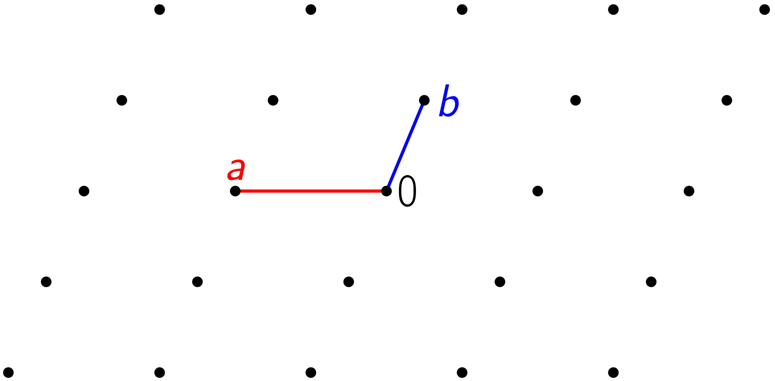
Mathematische Vorgabe: lineare Unabhängigkeit der Basisvektoren



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

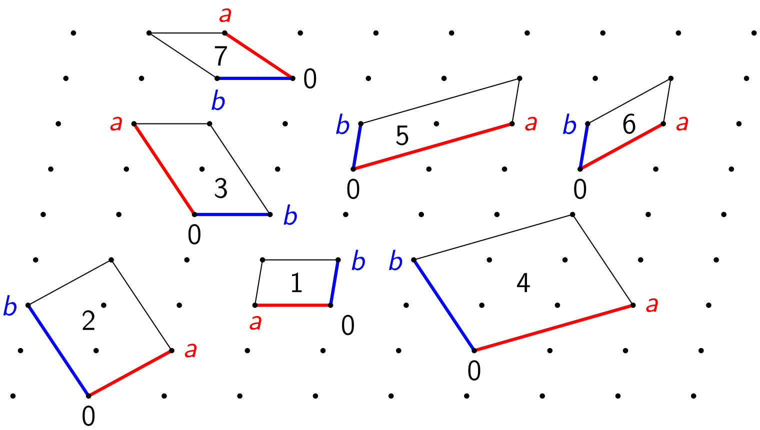
Wahl der Elementarzelle

Mathematische Vorgabe: lineare Unabhängigkeit der Basisvektoren



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

Wahl der Elementarzelle

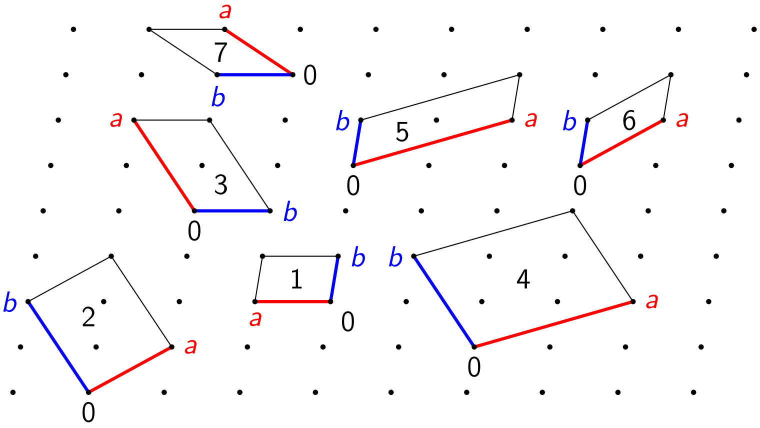


Wahl der Elementarzelle

Konventionen:

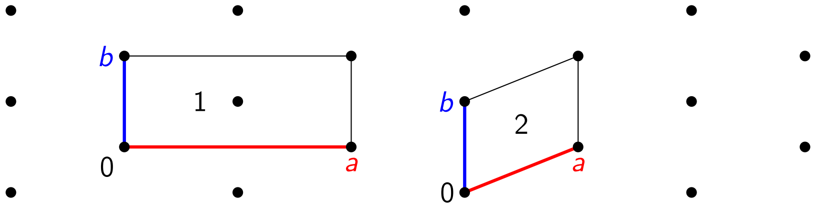
- Symmetrie des Gitters soll vollständig beschrieben werden
- Primitiv wenn möglich
- Winkel nahe 90°
- Rechtshändiges Achsensystem

Wahl der Elementarzelle

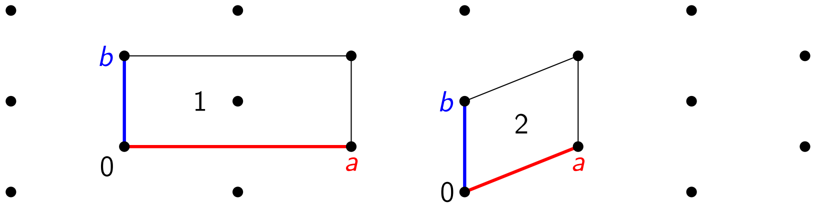


Welche Zelle ist konventionsgemäß?

Wahl der Elementarzelle

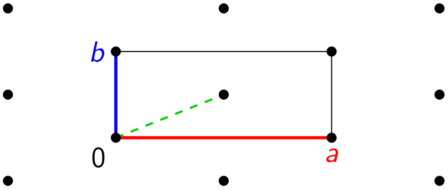


Wahl der Elementarzelle



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	$({}^1/_2\,{}^1/_2\,{}^1/_2)$

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

Gitter und Symmetrie

Die 14 Bravais-Gitter

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

$$P2_1/c$$

Gitterzentrierung

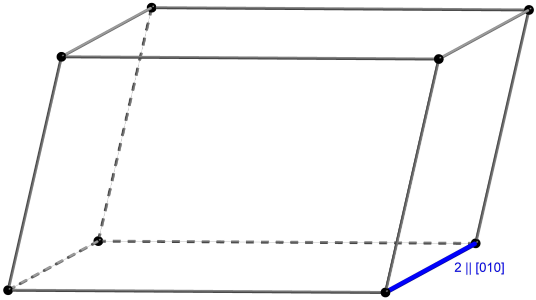
Symmetrieoperation
senkrecht zur Blickrichtung

Symmetrieoperation
parallel zur Blickrichtung

Trikline Raumgruppen

$$P1 \qquad\qquad P\bar{1}$$

Monokline Raumgruppen

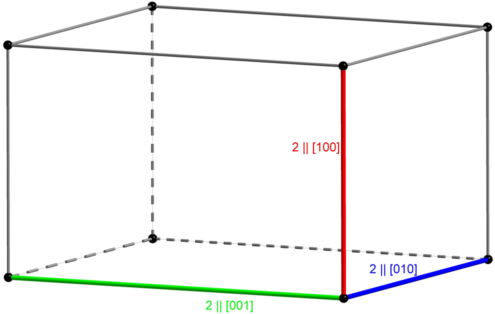


$P2_1/c$

↓

b-Achse

Orthorhombische Raumgruppen



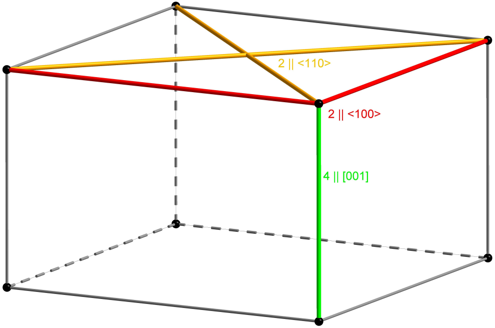
$Pna2_1$

a-Achse

b-Achse

c-Achse

Tetragonale Raumgruppen



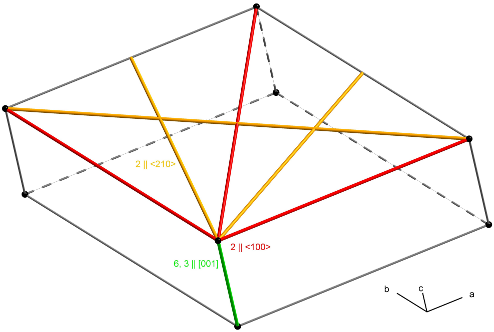
$$P4/ncc$$

c-Achse

a und *b*-Achse

ab-Diagonalen [110] und $[1\bar{1}0]$

Hexagonale Raumgruppen



$P6_122$

- $P6_1$: *c*-Achse
- erste 2: *a* und *b*-Achse, *ab*-Diagonale [110], die „kurze“
- zweite 2: *ab*-Diagonale [210], die „lange“

Trigonale Raumgruppen

$P3_121$

c-Achse

a und *b*-Achse
ab-Diagonale [110]
die „kurze“

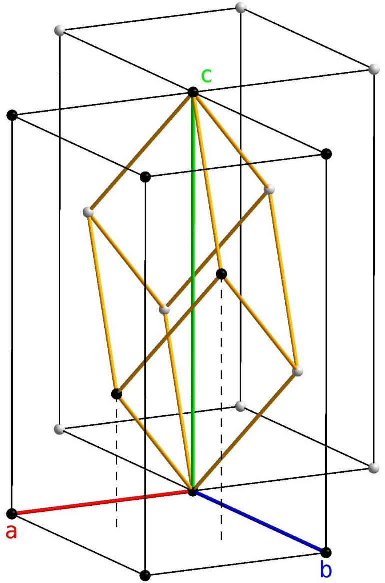
ab-Diagonale
[210]
die „lange“

$R3m$

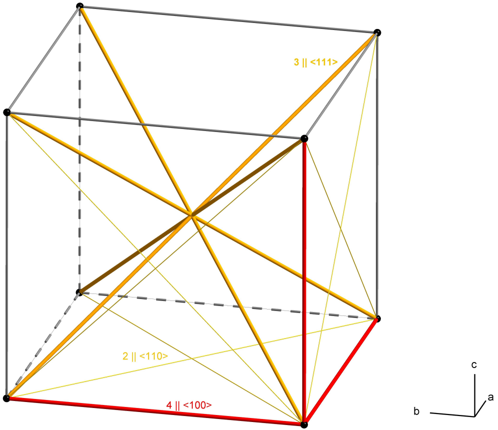
Rhomboeder-
zentrierung

c-Achse

a und *b*-Achse
ab-Diagonale [110]
die „kurze“


c
a
b

Kubische Raumgruppen



$Fm\bar{3}m$

- F m → a, b und c-Achse
- $\bar{3}$ → Raumdiagonalen
- m → Flächendiagonalen

Kristallklassen und Raumgruppen

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

Kristallklassen und Raumgruppen

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

Beispiel:

$$P2_1/c \mapsto$$

Kristallklassen und Raumgruppen

- Kristallklassen und Raumgruppen sind beide Kombinationen verschiedener Symmetrieoperationen
- Unterschied in der Translationssymmetrie
- Ersetzt man in einer Raumgruppe die translationsbehafteten Symmetrieoperationen 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 Symmetrieoperation eine

Spezielle Lagen

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

Spezielle Lagen

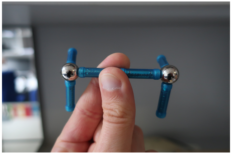
Allgemeine Lage

Spezielle Lagen

Spezielle Lage mmm

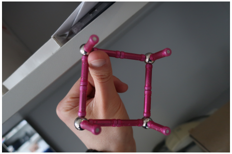
Spezielle Lagen

Spezielle Lage mm2



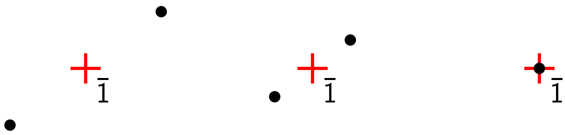
Spezielle Lagen

Spezielle Lage m



Spezielle Lagen

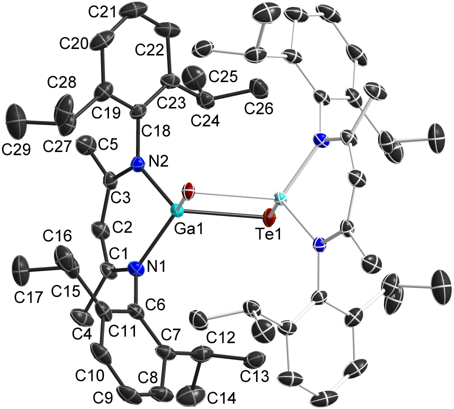
Beispiel: Inversionszentrum



$$\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2} \xrightarrow{\quad\bar{1}\quad} \bar{1}/2\;\bar{1}/2\;\bar{1}/2 \xrightarrow{\text{Translation}} \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}$$

Spezielle Lagen

Beispiel: Inversionszentrum



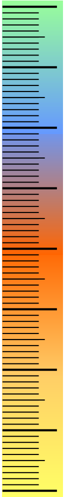
Wohin mit dem Ursprung

- 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, (φ, ω, θ) evtl. κ/χ
Vorläufige Elementarzelle

Einige Digitalphotos

Schön gewachsener Einkristall, der polarisiertes Licht gleichmäßig löscht