

Strukturmethoden:
Röntgenstrukturanalyse von
Einkristallen

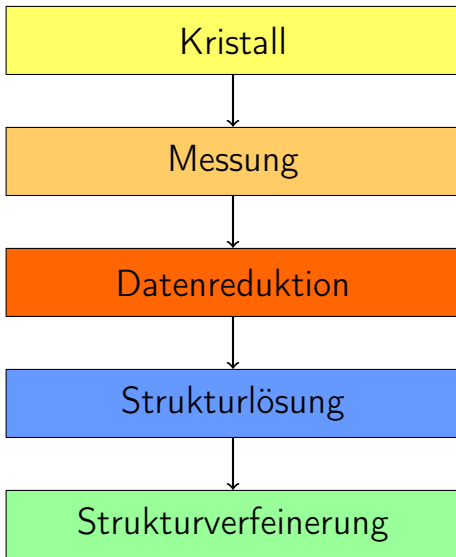
Sommersemester 2026

Christoph Wölper

Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen

Was bisher geschah

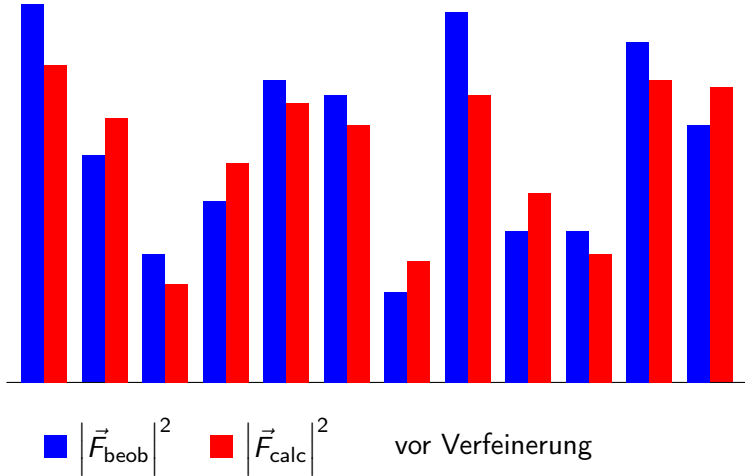
- Patterson-Methode
 - Schweratomphasen als Näherung
 - Fourier-Transformation ohne Phasen
 - Peaks der Pattersonfunktion sind interatomare Vektoren
- Direkte Methoden
 - Phasenbeziehungen
 - Normalisierte Strukturfaktoren
 - Phasen raten und Satz erweitern
- Differenz-Fourier-Synthese



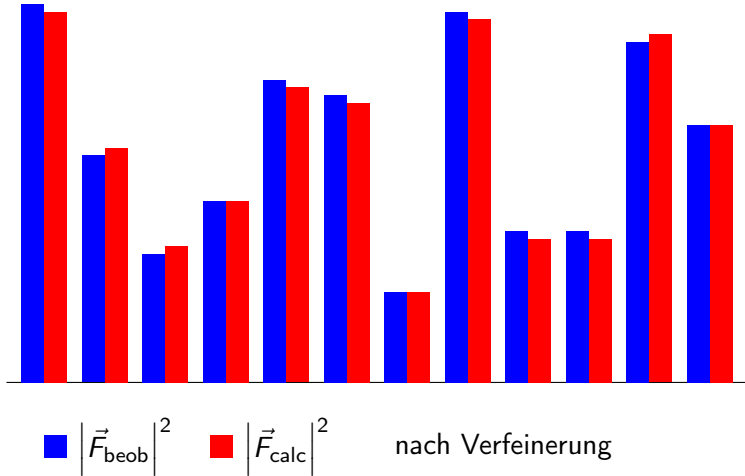
Strukturverfeinerung

- nötig wegen vielen Näherungen, Vereinfachungen und Annahmen
- Welche Parameter werden verfeinert?
- Wie funktioniert die Verfeinerung?

Strukturverfeinerung



Strukturverfeinerung



Least-Squares Methode

$$\sum_{hkl} \left(\left| \vec{F}_{hkl}^{\text{beob}} \right|^2 - \left| \vec{F}_{hkl}^{\text{calc}} \right|^2 \right)^2 \text{ minimieren}$$

- Daten und Parameter müssen linear von einander abhängen
- vergleichbar mit der Suche nach dem Minimum bei einer Kurvendiskussion
- 4 bzw. 9 Parameter pro Atom

Least-Squares Methode

- Der Strukturfaktor hängt exponential mit den Parametern zusammen!

$$F = f \cdot e^p \quad \text{nicht} \quad F = f \cdot p$$

- Linearisierung
 - dann nur noch Δp verfeinerbar und ein Startmodell ist nötig
- Verfeinerung in mehreren Cyclen
 - Ergebnis eines Cyclen ist Startmodell für den nächsten
 - Verfeinerung beendet wenn $\Delta p = 0$
- deutliche Überbestimmtheit nötig, Daten zu Parameter mind. 7:1

R-Werte

- Beschreiben Restabweichung zwischen gemessenen und berechneten Struktur Faktoren

- $$wR2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \left[w \left(\left| \vec{F}_{hkl}^{beob} \right|^2 - \left| \vec{F}_{hkl}^{calc} \right|^2 \right)^2 \right]}{\sum_{hkl} \left[w \left(\left| \vec{F}_{hkl}^{beob} \right|^2 \right)^2 \right]}}$$

- $$R1 = \frac{\sum_{hkl} \left| \left| \vec{F}_{hkl}^{beob} \right| - \left| \vec{F}_{hkl}^{calc} \right| \right|}{\sum_{hkl} \left| \vec{F}_{hkl}^{beob} \right|}$$

Thermalbewegung

- zusätzlicher Faktor in der Strukturfaktorgleichung

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

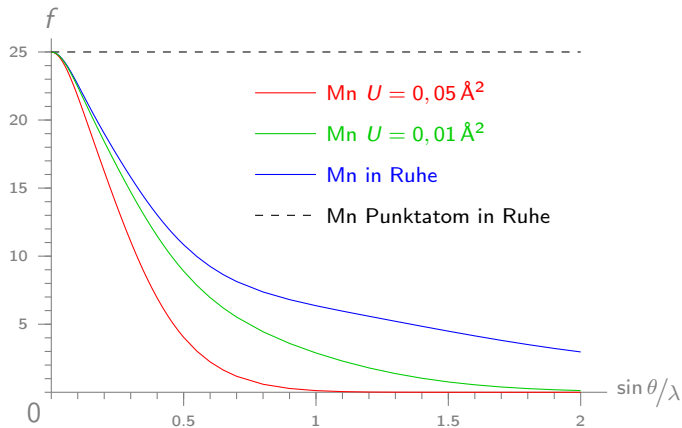
- isotroper Thermalparameter (Beschreibung durch eine Kugel)
- anisotrope Beschreibung realistischer (Beschreibung als Ellipsoid)

$$U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*$$

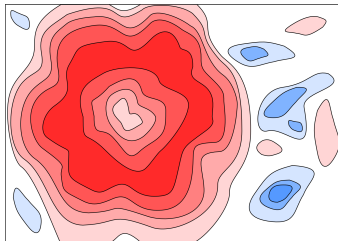
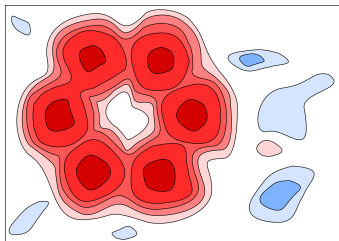
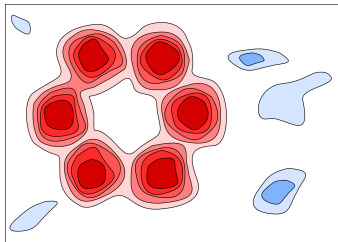
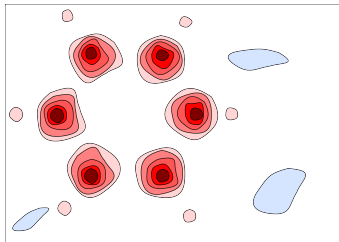
ersetzt Ud^{*2}

- Auslenkung jeder Art, nicht nur Thermalbewegung

Thermalbewegung



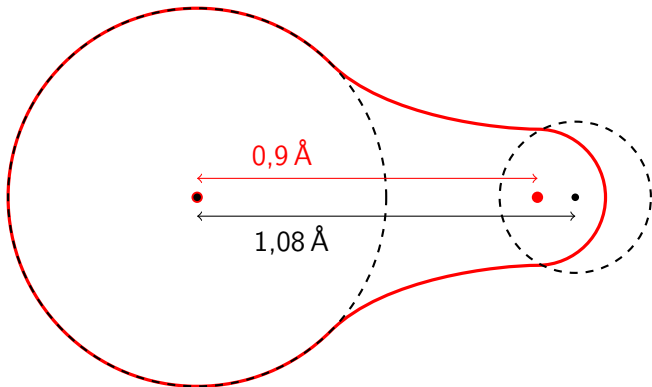
Auflösung der Daten



Wasserstoffatome

- idealisierte Positionen berechnen
- *Riding model*
- Differenz-Fourier-Synthese
- AIM Ansatz nicht optimal!
- wenn alles scheitert Neutronenbeugung

Wasserstoffatome



Absolute Struktur

- nicht-zentrosymmetrische Strukturen können in zwei verschiedenen inversionsverwandeten Formen vorliegen
- vergleichbar mit *S* und *R* Konfiguration bei chiralen Molekülen
- durch *anomale Streuung* zu unterscheiden

Anomale Streuung

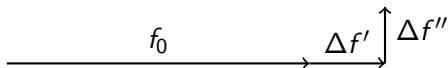
- Streuung nach Thomson sehr einfaches Modell
- Friedel'sches Gesetz nicht exakt gültig bei nicht-zentro
- modifizierter Streufaktor zur besseren Beschreibung

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f''$$

Anomale Streuung

- Streuung nach Thomson sehr einfaches Modell
- Friedel'sches Gesetz nicht exakt gültig bei nicht-zentro
- modifizierter Streufaktor zur besseren Beschreibung

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f''$$



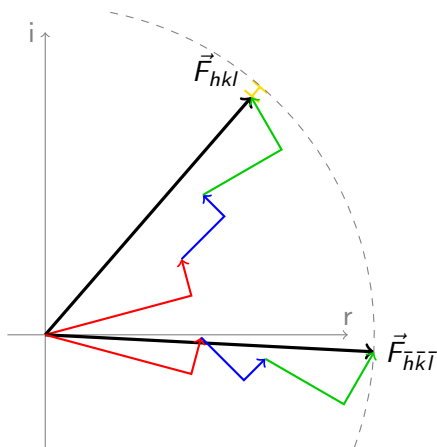
Anomale Streuung

- Streuung nach Thomson sehr einfaches Modell
- Friedel'sches Gesetz nicht exakt gültig bei nicht-zentro
- modifizierter Streufaktor zur besseren Beschreibung

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f''$$

- nimmt mit der Ordnungszahl zu
- nimmt mit der Wellenlänge der Röntgenstrahlung zu
- ist unabhängig vom Beugungswinkel

Strukturfaktoren und Anomale Streuung



Friedel'sches Gesetz gilt nicht bei nicht-zentrosymmetrischen Strukturen

Verfeinerung der Absoluten Struktur

- anteilige Verfeinerung beider möglicher Strukturen

$$\left| \vec{F}(h, k, l, x) \right|^2 = (1 - x) \left| \vec{F}_{hkl} \right|^2 + x \left| \vec{F}_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \right|^2$$

$x = 0 \mapsto$ richtige absolute Struktur

$x = 1 \mapsto$ Struktur muss invertiert werden

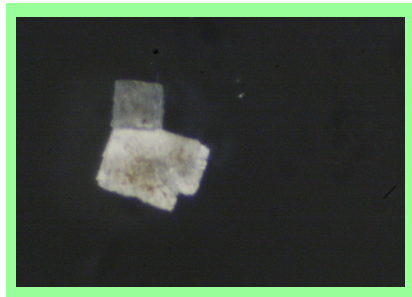
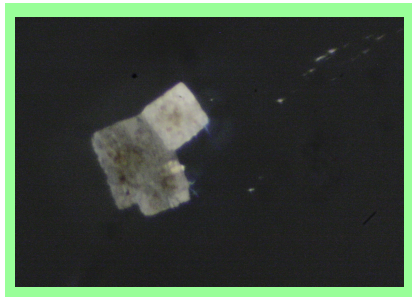
- Flack-Parameter x
- Methode nach Parsons führt zu besseren Standardabweichungen
- bei chiralen Substanzen in Sohnke-Raumgruppen kann so die absolute Konfiguration bestimmt werden

Probleme

- **Zwillinge**
- **Fehlordnung**
- schlechte Daten
- Pseudo-Symmetrie
- Absorptionsfehler
- ...

Zwillinge

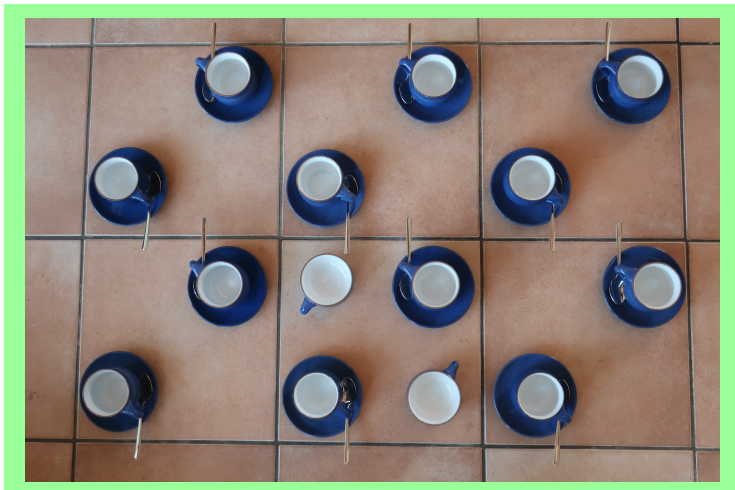
- zwei oder mehrere verwachsene Kristalle
- Unterscheidung nach Einfluss auf das Beugungsbild
- ohne spezielle Behandlung kein verwertbares Strukturmodell



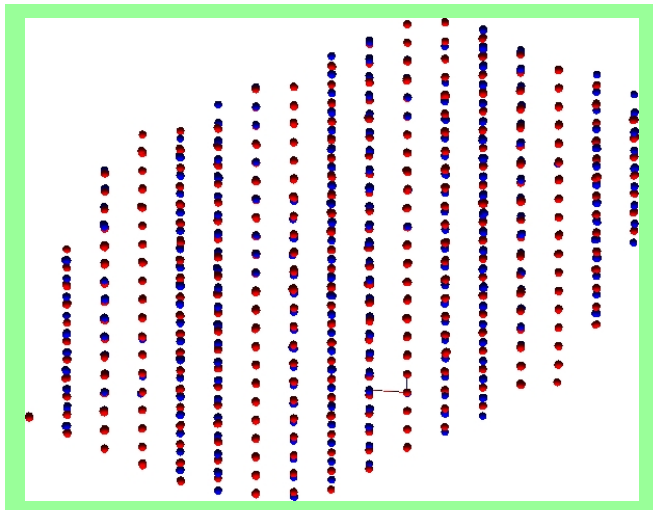
Zwillinge

- meroedrisch
- pseudo-meroedrisch
- partial-meroedrisch
- nicht-meroedrisch
- Inversionszwillinge („racemische“ Zwillinge)

Zwillinge

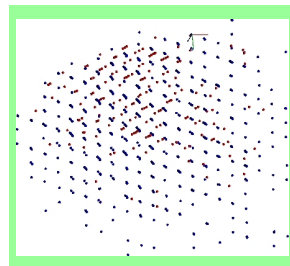
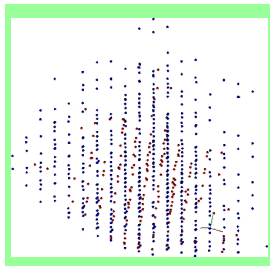
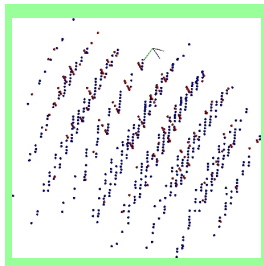


Zwillinge



Zwillinge

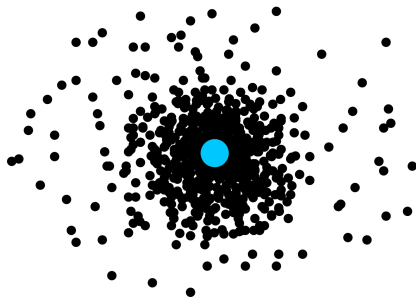
reziprokes Gitter



Fehlordnung

Struktur ist räumliches und zeitliches Mittel

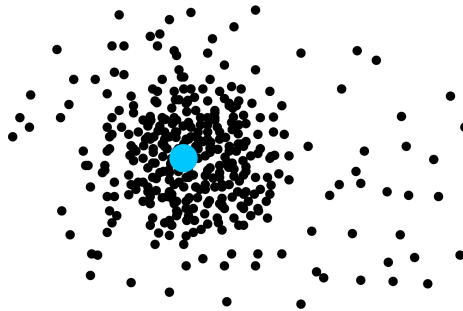
A



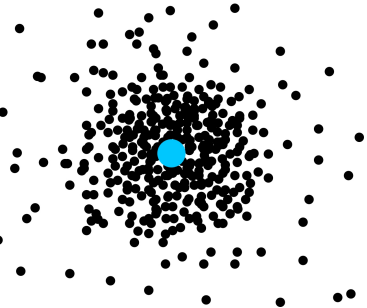
Fehlordnung

Struktur ist räumliches und zeitliches Mittel

A

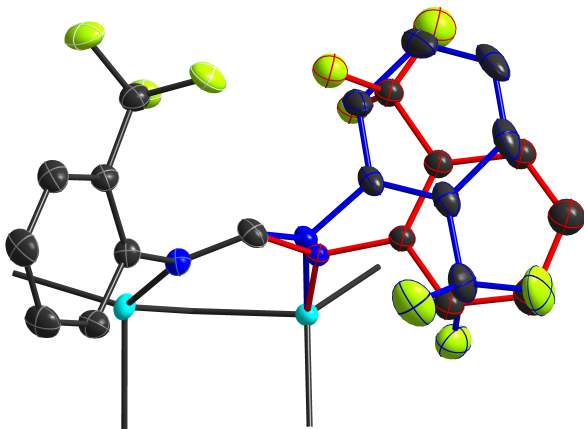


A'



Fehlordnung

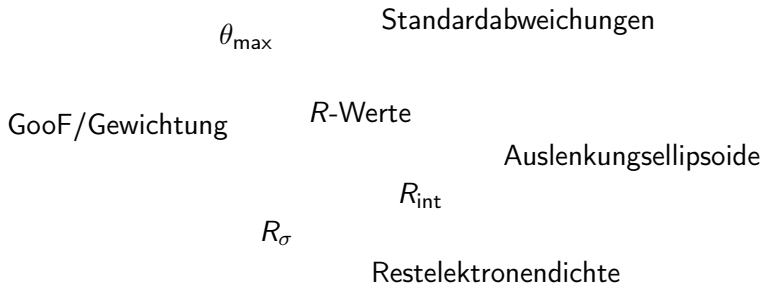
Struktur ist räumliches und zeitliches Mittel



Restrains/Constraints

- *restraints*: grobe Vorgaben (Wert wird verfeinert)
 - zusätzliche Daten
- *constraints*: feste Vorgaben (Wert wird nicht verfeinert)
 - weniger Parameter
- verbessern das Verhältnis von Daten zu Parametern

Wie gut ist das Strukturmodell geworden?



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)

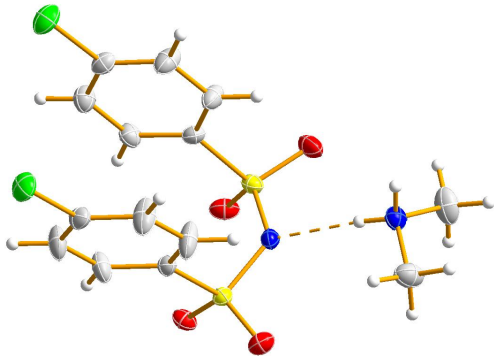
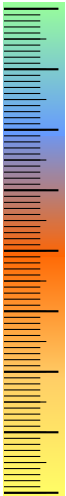
Hunderte Digitalphotos, $(\varphi, \omega, \theta)$ evtl. κ/χ

Vorläufige Elementarzelle

Einige Digitalphotos

Schön gewachsener Einkristall, der polarisiertes
Licht gleichmäßig löscht

Strukturmodell



Einkristall

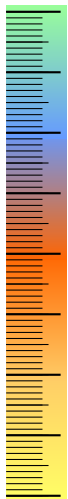
Strukturmodell



Einkristall

- ca. 2/12 GB Daten pro Struktur
- am Ende noch ein wenig Büroarbeit
 - cif-Datei
 - Datentabellen
 - Abbildungen
 - Archivierung (lokal und/oder in Datenbanken)

Strukturmodell



Einkristall

Strukturmodell



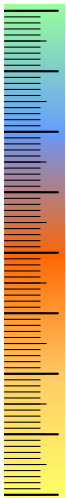
I?

Packungsanalyse

- Wasserstoffbrücken
 - klassische
 - nicht-klassische (CH...A)
- π/π -Stapellung
- sonstige Wechselwirkungen
- Ketten, Schichten, Netzwerke?
- Einfluss der Packung auf die Molekülkonformation?
- ...
- *Supramolekulare Chemie*
- *Crystal Engineering*

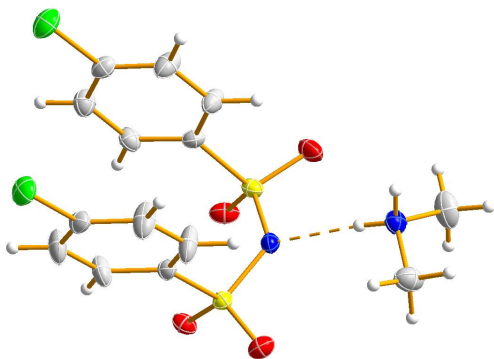
Einkristall

Strukturmodell



Veröffentlichung schreiben

Wölper et al., *Z. Naturforsch.*, 2010, 65b,
1258–1266



Einkristall