

Skript zum Seminar

Strukturmethode:

Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen

Sommersemester 2025

Christoph Wölper

Institut für Anorganische Chemie
der
Universität Duisburg-Essen

letzte Änderung: 2. April 2025

Vorwort

Dieses Skript ist im Internet erhältlich und darf als Ganzes gerne unentgeltlich kopiert und weitergegeben werden. Ich bitte jedoch darum keine Veränderungen daran vorzunehmen oder nur Teile zu verwenden. Eine kommerzielle (das schließt das Schalten von Werbung, das Sammeln von Nutzerdaten etc. mit ein) Nutzung ist untersagt. Verbesserungsvorschläge werden gerne entgegen genommen unter:

`christoph.woelper@uni-due.de`

Zu diesem Skript gehört ein zweites, das die Inhalte der Vorlesung wiedergibt. Einige der Aufgaben (und dazugehörigen Daten) wurden mir dankenswerterweise von Prof. Peter G. Jones zur Verfügung gestellt.

Dieses Skript wurde mit L^AT_EX erstellt.

1 Seminaraufgaben

Bitte bringen Sie zu den Seminarübungen Bleistift, Geo-Dreieck, kariertes Papier und einen Taschenrechner mit. Für „Computeraufgaben“ bekommen Sie ein Notebook zur Verfügung gestellt. Die Dateien für diese Aufgaben finden Sie im Ordner `seminarunterlagen` auf dem Desktop. Richten Sie sich bitte auf dem Desktop ein Unterverzeichnis ein und kopieren Sie sich dorthin alle Daten, die Sie benötigen.

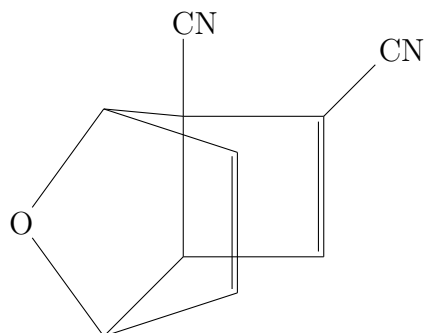
1. Woche

„Malen nach Zahlen“, Programme zur Strukturdarstellung

1.1) Malen nach Zahlen

- a) Die Datei `garb.pdf` enthält das Ergebnis einer Strukturlösung. Ordnen Sie die einzelnen Elektronendichtepeaks den Atomen des Strukturvorschlags zu. Die Spalte „Peak“ gibt die relative Elektronendichte an. Je größer ein Peak, desto mehr Elektronen hat das Atom an dieser Position.

	Ø Länge/Å
C—C	1,54
C=C	1,34
C≡C	1,20
C—O	1,43
C=O	1,21
C—N	1,47
C=N	1,29
C≡N	1,16



1.II) Mercury/Olex/XP/shelXle ausprobieren. Ergründen Sie auch über die Fragenstellungen hinaus die Funktionen der Programme.

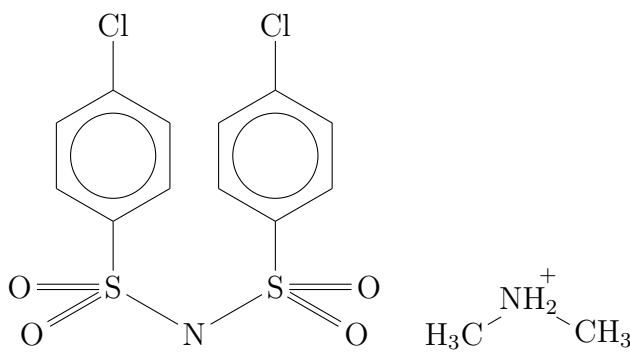
- garb.res enthält die Strukturdaten dieser Struktur. Benennen Sie die Elektronendichtepeaks in XP, shelXle oder Olex entsprechend Ihrer Lösung um und speichern Sie das Ergebnis.
- Öffnen Sie diese Datei mit Mercury und analysieren Sie die Packung.

2. Woche

Kristallographische Datenbanken

2.I) CSD-Recherche

- Welche Dimensionen hat die Elementarzelle unseres Beispielmoleküls?



- Verifizieren Sie die Bindungslängen die, wir beim „Malen nach Zahlen“ verwendet haben.

- c) Bestimmen Sie den mittleren Bindungswinkel eines Kohlenstoffatoms an das vier, drei bzw. zwei weitere Atome gebunden sind.

2.II) ICSD-Recherche

- a) Welche Dimensionen hat die Elementarzelle von Kochsalz?
 b) Auf welchen speziellen Lagen sitzen Natrium und Chlorid?

3. Woche

Kristallographische Grundlagen

- 3.I) Wir haben einen Kristall mit einem F -zentrierten Gitter. Atom A hat die Koordinaten $x = 0,3$, $y = 0,4$ und $z = 0,5$. Welche der folgenden Atompositionen ist zu Atom A translationsäquivalent:
 $0,3; -0,6; 0,5$ $0,8; 0,9; 0,5$ $-0,7; 0,4; 0$ $1,3; 1,4; 0$
 $0,7; 0,6; 0,5$ $0,4; 0,5; 0,6$ $0,3; 0,9; 0$ $-0,2; -0,6; 0$
- 3.II) Wir haben einen Kristall mit einer Elementarzelle $a = 4 \text{ \AA}$, $b = 6 \text{ \AA}$ und $c = 7 \text{ \AA}$ und allen Winkeln gleich 90° . Zeichnen Sie auf (kariertem) Papier eine Ansicht der Zelle parallel zu c . Legen Sie bei Bedarf für die einzelnen Teilaufgaben getrennte Skizzen an!
- a) Zeichnen Sie die Miller-Ebenen (210) , (230) und $(\bar{1}60)$.
 b) Zeichnen Sie die Miller-Ebenen (430) , $(\bar{4}30)$, $(4\bar{3}0)$ und $(\bar{4}\bar{3}0)$.
 c) Was fällt auf wenn man die Scharen zu diesen Ebenen ergänzt?
 d) Welche Miller-Ebenen verlaufen entlang der Diagonalen der Skizze?
- 3.III) Gegeben ist eine Elementarzelle mit $a = 4 \text{ \AA}$, $b = 7 \text{ \AA}$ und $c = 9 \text{ \AA}$ und allen Winkeln gleich 90° . Die Werte sind so gewählt, dass Sie keinen Taschenrechner benötigen!
- a) Berechnen Sie den Abstand d zwischen den Ebenen der Schar (103) .
 b) Berechnen Sie den Abstand d^* vom Ursprung zum reziproken Gitterpunkt (103) .
 c) Vergleichen Sie beide Werte.
- 3.IV) Atom A hat die Koordinaten $x = 0,3$, $y = 0,4$ und $z = 0,5$ in einer tetragonalen Elementarzelle mit $a = 5 \text{ \AA}$ und $c = 7 \text{ \AA}$.

- a) Stellen Sie \mathbf{R}_4 für eine Rotation um c auf.
- b) Veranschaulichen Sie sich diese Symmetrieoperation mit Ihren Händen. Wieviele Personen sind dafür nötig?
- c) Verfahren Sie genauso mit $\bar{4}$. Wieviele Personen sind jetzt nötig?
- d) Berechnen Sie alle Symmetrieäquivalenten von A für die vierzählige Achse, die in der Elementarzelle liegen (d. h. Koordinaten zwischen 0 und 1 haben).
- e) Wie groß ist die Bindungslänge von A zu Atom B mit den Koordinaten $x = 0,2$, $y = 0,2$ und $z = 0,4$? (eine Skizze ist evtl. hilfreich)

3.V) Gegeben ist die Kristallklassen $\bar{3}m$ und $m\bar{3}$.

- a) Zu welchem Kristallsystem gehören diese Gruppen?
- b) Woran kann man das feststellen?
- c) Welche Symmetrieoperationen enthält diese Gruppe?
- d) Handelt es sich um eine zentrosymmetrische, nicht-zentrosymmetrische oder eine Sohncke-Gruppe?

4. Woche

Ewald-Kugel und Reziprokes Gitter

Starten Sie das Programm DiffractOgram und klicken Sie den **Help**-Knopf. Dort finden Sie alle nötigen Information zur Bedienung des Programms. Wir wollen unsere Experimente mit MoK_α -Strahlung durchführen ($\lambda = 0,71 \text{ \AA}$). Setzen Sie jeweils vor Bearbeitung der nächsten Teilaufgabe alle Parameter auf die Ausgangswerte zurück.

Achtung: bei hohen Miller-Indices ist der Rechner mit der Animation überfordert, bitte dann Werte nur noch von Hand verstellen.

4.I) φ -Scan

- a) Nehmen Sie einen φ -Scan auf, um sich mit der Funktion des Programms vertraut zu machen.

4.II) Machen Sie Präzessionsaufnahmen von dem voreingestellten Gitter (kubisch $a = 5 \text{ \AA}$; h , k und l bis 3) für die Richtungen $[100]$, $[110]$ und $[111]$. Setzen Sie dafür **Angle** auf 25° und wählen Sie **Mask** aus.

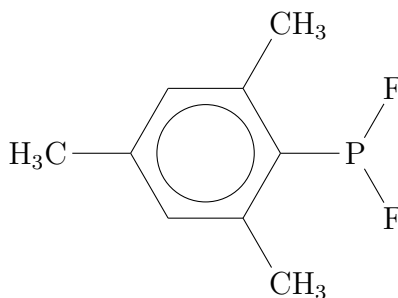
- a) Was fällt an den Aufnahmen auf?

- 4.III) Experimentieren Sie mit den Zelldimensionen.
- Welche Auswirkungen hat eine Änderung der Zelldimensionen auf die reziproke Zelle?
 - Welche Veränderungen sind im Beugungsbild zu beobachten, wenn man die Größe der Elementarzelle ändert?
- 4.IV) Experimentieren Sie mit der Wellenlänge der Strahlung.
- Welche Auswirkungen hat eine Änderung der Wellenlänge auf die Ewaldkugel?
 - Welche Wellenlänge ist besonders geeignet, wenn man bis zu besonders hohen Auflösungen messen will?
- 4.V) Nehmen Sie das Beugungsbild eines Kristalles mit einer kubischen Zelle mit $a = 1,6 \text{ \AA}$ bei einer Wellenlänge von $3,5 \text{ \AA}$ auf.
- Was beobachten Sie und warum?
 - Welche Auswirkungen hat diese Erkenntnis auf die Wahl der Wellenlänge?

5. Woche

Raumgruppenbestimmung

- 5.I) Die Verbindung $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$ TINIER kristallisiert monoklin primitiv mit $a = 9,196 \text{ \AA}$, $b = 9,545 \text{ \AA}$, $c = 9,057 \text{ \AA}$, $\beta = 98,47^\circ$. `tinier.pdf` und `tinier.hkl` enthalten Intensitätsdaten einer Messung. In der `.pdf`-Datei sind sie graphisch als Ausschnitt aus dem reziproken Raum dargestellt, in der `.hkl`-Datei tabellarisch als Zahlenwerte.
- Identifizieren Sie die systematischen Auslöschungen und schlagen Sie auf deren Grundlage eine Raumgruppe vor. (Hinweis: Wie schwach muss ein Reflex sein um ausgelöscht zu sein? $P1$ in der `.pdf`-Datei ist nur ein Platzhalter)
 - Ist diese Raumgruppe konventionsgemäß?
 - Wie kann man eine Zelle umorientieren, wenn keine konventionsgemäße Zelle vorliegt? (Hinweis: mathematische Beschreibung als Matrix)
- 5.II) Die Verbindung $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{F}_2\text{P}$ MESFO kristallisiert orthorhombisch primitiv mit $a = 13,261 \text{ \AA}$, $b = 7,185 \text{ \AA}$ und $c = 9,735 \text{ \AA}$. Auch hier finden Sie in `mesfo.pdf` und `mesfo.hkl` die Intensitätsdaten.



- a) Wieviele Moleküle erwarten Sie in der Elementarzelle? (Hinweis: 18-Regel)
 - b) Welche Punktsymmetrie hat das Molekül?
 - c) Identifizieren Sie die systematischen Auslöschungen und schlagen Sie auf deren Grundlage eine Raumgruppe vor.
 - d) Ist diese Raumgruppe konventionsgemäß?
- 5.III) Was passiert, wenn man versucht eine Struktur in einer Raumgruppe mit zu niedriger Symmetrie (z. B. wahre Raumgruppe $P2_1/c$, Lösungsversuch in Pc) zu lösen?
- 5.IV) Was passiert, wenn man versucht eine Struktur in einer Raumgruppe mit zu hoher Symmetrie (z. B. wahre Raumgruppe $P2_1$, Lösungsversuch in $P2_1/c$) zu lösen?

6. Woche

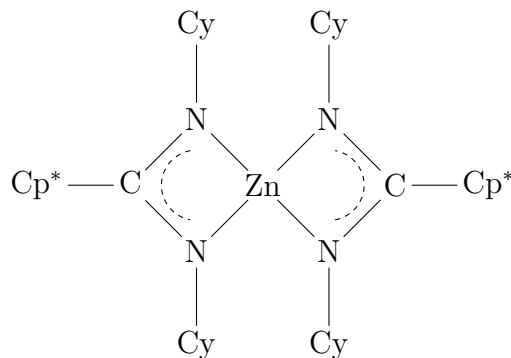
Strukturfaktorgleichung

- 6.I) In der Struktur des Cäsiumchlorids (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$) liegt Cs auf 000 und Cl auf $1/2\ 1/2\ 1/2$.
- a) Welches Kristallsystem liegt vor?
 - b) Berechnen Sie die Strukturfaktoren für $h + k + l$ gerade.
 - c) Berechnen Sie die Strukturfaktoren für $h + k + l$ ungerade.
 - d) Stellen Sie die Strukturfaktoren und die Beiträge der einzelnen Atome als Zeigerdiagramm dar.
- 6.II) Beweisen Sie mit Hilfe der Strukturfaktorgleichung die Auslöschungsbedingung für I -zentrierte Gitter. Hinweis: Verwenden Sie dafür eine Struktur mit nur einem Atom in der asymmetrischen Einheit, das auf dem Ursprung liegt und setzen Sie in die Strukturfaktorgleichung ein.

7. Woche

Strukturlösung mit Patterson-Methode

- 7.1) Die Verbindung $C_{46}H_{74}N_4Zn$ SAR_361M kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. `sar_361m.lst` enthält eine Liste mit den Patterson-Peak einer Struktur.

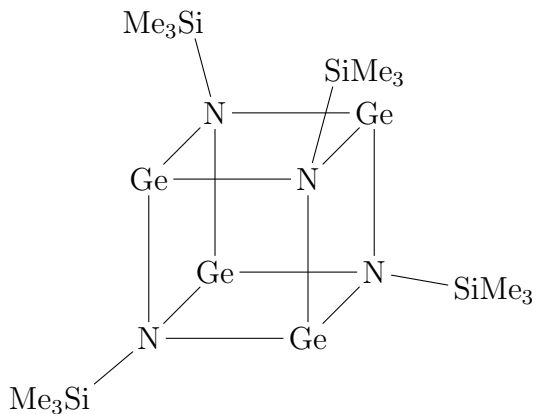


- Bestimmen Sie die Lage des Schweratoms.
- Tragen Sie die erhaltenen Koordinaten in die `.ins`-Datei ein und verfeinern Sie die Struktur.
- Identifizieren Sie die restlichen Atome der Struktur und verfeinern erneut.

8. Woche

Strukturlösung, spezielle Lagen

- 8.1) In der Datei `mr_091m.hkl` finden Sie Reflexintensitäten zur Verbindung $C_{12}H_{36}Ge_4N_4Si_4$ MR_091M.

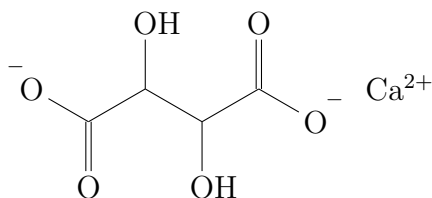


- Lösen Sie die Struktur. Die Datei `mr_091m.ins` ist für die Lösung mit direkten Methoden vorbereitet.
- Verfeinern Sie die Struktur zunächst isotrop, dann anisotrop.
- Öffnen Sie `mr_091m.cif` mit Mercury und identifizieren Sie die Punktsymmetrie und spezielle Lage des Moleküls.

9. Woche

Strukturlösung und -verfeinerung

- 9.I) In der Datei `merlot.hkl` finden Sie Reflexintensitäten zur Verbindung $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ MERLOT.



- Lösen Sie die Struktur. Die Datei `merlot.ins` ist für die Lösung mit direkten Methoden vorbereitet, Sie können aber auch gerne die Patterson-Methode verwenden.
- Verfeinern Sie die Struktur zunächst isotrop, dann anisotrop.
- Setzen Sie die Wasserstoffatome.
- Optimieren Sie die Gewichtung.

10. Woche

Problemstrukturen

- 10.I) Die Struktur `SR_072` ist mit einer fehlgeordneten SePh-Gruppe verfeinert worden.
- Wie schätzen Sie die Qualität des Modells ein?
 - Wie könnte man die Qualität des Modells verbessern?

In der Datei `sr_072_0m.prp` finden Sie hilfreiche Details zu Datenqualität, Raumgruppenbestimmung etc.

- 10.II) Strukturmodell `SR_92B` erreicht trotz guter Datenqualität nur einen R_1 von etwa 15%. Was könnte das Problem dieser Verfeinerung sein?

Termin nach Vereinbarung

Messung und Auswertung von Röntgenbeugungsdaten.

2 SHELX

Sie werden im Seminar jede Menge Gelegenheiten finden, Fragen zur Programmbedienung zu stellen. Es wird Ihnen die Arbeit aber erheblich vereinfachen, wenn Sie sich vorab informieren, daher hier eine kurze Übersicht über die Funktion von SHELX.

SHELX ist das am weitesten verbreitete Programmpaket zum Lösen (XS) und Verfeinern (XL) von Kristallstrukturen. Zentraler Bestandteil eines SHELX-Projektes sind die .hkl- die .res- und die .ins-Datei. Die .hkl-Datei enthält, wie der Name schon vermuten lässt, die Reflexintensitäten. Die .res- und .ins-Dateien sind in der selben Syntax aufgebaut und enthalten die Befehle für die Verfeinerung (engl. **instructions**) bzw. deren Ergebnis (engl. **results**). Der Aufbau dieser Dateien soll im folgenden erklärt werden.

Aufbau der .res- und .ins-Datei

So sieht die .res- bzw. .ins-Datei unseres Beispielmoleküls aus:

```
TITL turner in Cc
```

Diese Zeile gibt den Namen des Projektes und die Raumgruppe. Diese Informationen sind in erster Linie für den Kristallographen gedacht und sind für Bearbeitung der Daten von keiner besonderen Bedeutung.

```
CELL 0.71073 17.8635 8.4340 12.4072 90.000 106.467 90.000  
ZERR 4.00 0.0044 0.002 0.0032 0.000 0.016 0.000
```

In diesen beiden Zeilen sind die Wellenlänge der Strahlung (hier MoK α) die Zelldimensionen, die Zahl der Formeleinheiten pro Zelle und die Standardabweichungen der Zellparameter angegeben.

```
LATT -7
```

Hier wird mit einer Zahl von 1 bis 7 die Gitterzentrierung beschrieben. 1 ist primitiv, die hier vorliegende 7 C-Zentrierung (siehe TITL-Zeile). Ein Minuszeichen vor der Zahl definiert eine nicht-zentrosymmetrische Struktur.

```
SYMM X, -Y, 0.5+Z
```

Mit dem SYMM-Befehl werden die Symmetrioperationen der Raumgruppe definiert (bei mehreren für jeden Operator eine neue Zeile). Die Identität

ist vorgegeben und muss nicht angegeben werden. Bei zentrosymmetrischen Strukturen wird automatisch der zu dem angegebenen Operator inverse mitgeneriert.

```
SFAC C H N O S CL
```

In dieser Zeile werden die benötigten Streufaktoren der Elemente definiert.

```
UNIT 56 64 8 16 8 8
```

Hier wird angegeben wie viele Atome des jeweiligen Typs in der Zelle vorhanden sind. Die Reihenfolge entspricht der der vorangegangenen Zeile.

```
TEMP -140
```

Die Messtemperatur in °C. Es folgen diverse Kommandos die sich im Lauf der Verfeinerung ändern können und, sobald eine Lösung vorliegt, die Atomkoordinaten in folgender Form:

```
S1 5 0.339931 0.455133 0.473342 11.00000 0.01621
```

In der ersten Spalte findet sich der Name des Atoms, es folgt der zu verwendende Streufaktor (der fünfte aus der SFAC-Zeile, S1 ist also ein Schwefelatom), dann die x , y und z -Koordinate. Die nächste Spalte beschreibt den Besetzungsfaktor (die Position ist hier voll besetzt) und die letzte Spalte ist der isotrope Thermalparameter. Im Fall einer anisotropen Verfeinerung folgen fünf weitere Thermalparameter. Die ersten drei beschreiben dann die Ausdehnung des Ellipsoids, die zweiten drei seine Orientierung. Am Ende folgt:

```
HKLF 4
```

```
END
```

Damit wird das Datenformat der .hkl-Datei spezifiziert und die Datei beendet. Jeglicher Text der nach dem END-Kommando folgt wird ignoriert.

Ablauf von Lösung und Verfeinerung

Im ersten Schritt wird der Befehl TREF in die .ins-Datei eingetragen um die Struktur mit direkten Methoden zu lösen (FMAP 6 um eine Patterson-Peakliste zu erzeugen). Die Strukturlösung geschieht indem man XS startet, welches aus der .ins-Datei seine Befehle einliest und aus der .hkl-Datei die Daten. Nach abgeschlossener Kalkulation erzeugt es eine .res-Datei mit dem Ergebnis und eine .lst-Datei, bei der es sich um eine Log-Datei handelt, der Einzelheiten zur Berechnung entnommen werden können.

In der .res-Datei ist jetzt der Befehl TREF durch FMAP 2 (Berechnen einer Differenz-Fourier-Synthese), L.S. (Anzahl der Least-Squares-Cyclen) und

PLAN (Anzahl der angezeigten Restelektronendichtepeaks) ersetzt. Außerdem sind jetzt vorhanden: die Definition eines Gewichtungsschema für die Reflexe (WGHT) und eine freie Variable, die die Skalierung der Elektronendichte beschreibt (FVAR). Nach Bearbeitung mit XP, shelXle, einem Texteditor oder ähnlichem wird das Ergebnis als .ins-Datei abgespeichert. Nun wird XL gestartet, das seine Instruktionen nun der bearbeiteten .ins-Datei entnimmt und ebenfalls die Daten aus der .hkl-Datei einliest. Bei shelxle passiert dies automatisch im Hintergrund der Grafikoberfläche. Ergebnis ist dann eine neue .res-Datei, die ein verbessertes Strukturmodell enthält und wiederum eine .lst-Datei mit detaillierten Informationen zu den Berechnungen.

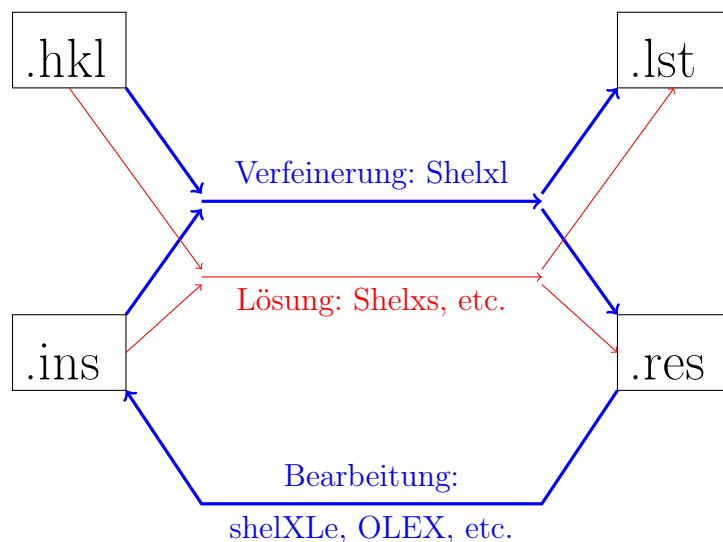


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Lösung und Verfeinerung einer Struktur mit SHELX. Der Zyklus aus Verfeinerung und Bearbeitung des Strukturmodells wird so lange wiederholt bis eine optimale Anpassung des Modells an die Daten gefunden wurde.

Nun beginnt der Kreis von vorn und wird so lange wiederholt bis ein optimales Strukturmodell erhalten wurde.

Literatur

SHELX-Handbuch

http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/shelxl_user_guide.pdf

SHELX-Befehlsreferenz

http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/shelxl_comlist.pdf

P. Müller (Editor), *Crystal Structure Refinement*, **2006**, Oxford University Press, ISBN 978-0-19-857076-9, Signatur der Bibliothek: E31 UIR4029

shelxle

Viele Funktionen von shelxle lassen sich durch ausprobieren lernen. Die grundsätzliche Philosophie des Programms ist das man einerseits durch klicken über eine graphische Oberfläche und andererseits direkt in einem Editorfenster eine neue .ins-Datei erstellen kann. Der **rename mode** ist sehr praktisch zum Umbenennen. Im Kontrollfenster kann eingestellt werden, wie das nächste Atom benannt wird, das in der 3D-Darstellung angeklickt wird. Rechtsklick auf ein Atom und **list environment of ...** gibt im Informationsfenster alle Bindungslängen und -winkel dieses Atoms aus. Mit gedrückter **Strg**-Taste lassen sich mehrere Atome auswählen und einzelne Bindungslängen und -winkel und Torsionen abrufen.

3 Kristallographische Werkzeuge

Programme

SHELXS/XL

Programm zum Lösen und Verfeinern von Kristallstrukturen (siehe G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2008**, A64, S. 112–122), für akademische Nutzer kostenlos unter

<http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/>
erhältlich.

shelXle

Programm zur Betrachtung und Analyse von Strukturen. Es ist gleichzeitig eine hervorragende graphische Benutzeroberfläche für SHELX (siehe C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Cryst.*, **2011**, 44, S. 1281–1284). shelXle ist Open Source und kostenlos unter

<http://www.shelxle.org>
zu erhalten.

Olex2

Olex2 ist ein Open Source Projekt. Es ist sowohl zur Strukturlösung und -verfeinerung als auch zum Erstellen von Bildern und zur Packungsanalyse geeignet. Es ist kostenlos erhältlich unter:

<http://www.olex2.org/>

Mercury

Ein Strukturbetrachtungs- und Grafikprogramm des CCDC. Es ist (mit leicht eingeschränkter Funktionalität) kostenlos unter:

http://www.ccdc.cam.ac.uk/free_services/free_downloads/

zu beziehen.

Diffractionogram

Ein Programm zur Veranschaulichung der Ewaldkugel und des Beugungsbildes eines Kristalls. Neben vielen weiteren (für kristallographisches Verständnis) hilfreichen Programmen unter:

<http://escher.epfl.ch/diffractionogram/>

kostenlos erhältlich. Alle dort zu Verfügung gestellten Programme sind Open Source.

Datenbanken

Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)

Das CCDC verwaltet und betreibt die Cambridge Structural Database. In ihr sind organische und metallorganische Verbindungen (mindestens eine C–H-Bindung) gespeichert. Diese ist innerhalb des Universitätsnetzes unter:

<http://webcsd.ccdc.cam.ac.uk/>

zu erreichen.

Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)

In der ICSD sind anorganische Verbindungen (keine C–H-Bindung) gespeichert. Sie kann von jedem Rechner innerhalb des Universitätsnetzes genutzt werden:

<http://icsd.fiz-karlsruhe.de/>