

Strukturmethoden:
Röntgenstrukturanalyse von
Einkristallen

Sommersemester 2024

Christoph Wölper

Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen

Was bisher geschah

- von den Intensitäten zur Elektronendichte
 - Vergleich mit der Akustik
 - Strukturfaktoren
- Strukturfaktorgleichung
 - Zentrosymmetrie
 - Friedel'sches Gesetz
- Fourier-Transformation
- Phasenproblem

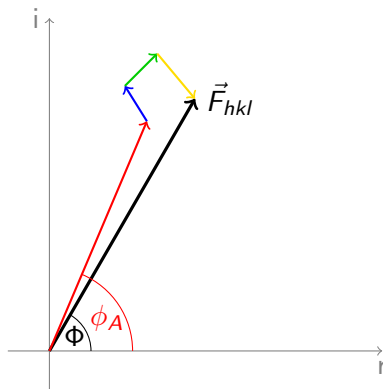
Strukturlösungsmethoden

- Patterson-Methode
- Direkte Methoden

Patterson-Methode

- Schweratom-Phasenbeitrag als Näherung für die Phase

Patterson-Methode



Patterson-Methode

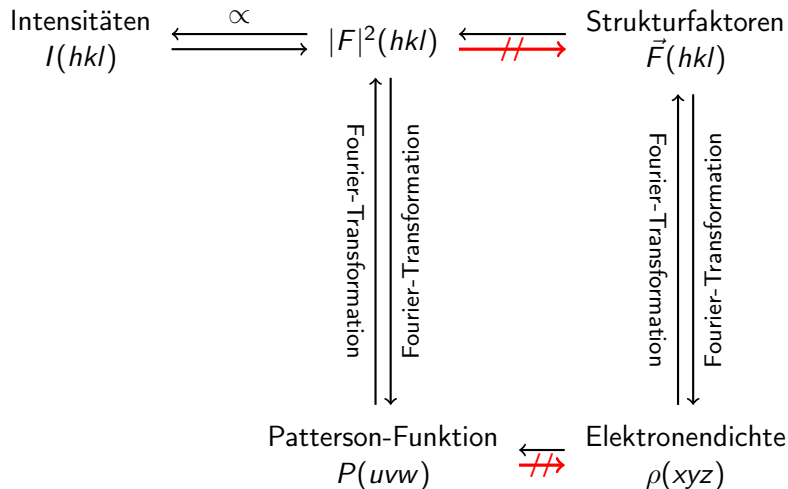
- Schweratom-Phasenbeitrag als Näherung für die Phase
- Phasenbeitrag aus den Schweratomkoordinaten berechenbar
- Wo kriegen wir die Schweratomkoordinaten her?

Patterson-Methode

Fourier-Transformation nur mit den Amplituden

$$P_{uvw} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} \left| \vec{F}_{hkl} \right|^2 \cos(2\pi(hu + kv + lw))$$

Wie komme ich von den Intensitäten zur Elektronendichte?



Patterson-Methode

- Peaks beschreiben interatomare Vektoren
- Peakhöhe von der Ordnungszahl der Atome abhängig
- auf reales Gitter bezogen, also periodisch
- zentrosymmetrisch
- „Uranatom“ auf dem Ursprung

Patterson-Methode

- Vektoren zwischen den Schweratomen ergeben sich aus den allgemeinen Lagen

Patterson-Methode

- Vektoren zwischen den Schweratomen ergeben sich aus den allgemeinen Lagen

Beispiel: $P2_1/c$

	x, y, z	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	$\bar{x}, y + 1/2, \bar{z} + 1/2$	$x, \bar{y} - 1/2, z - 1/2$
x, y, z	0	$2\bar{x}, 2\bar{y}, 2\bar{z}$	$2\bar{x}, 1/2, 2\bar{z} + 1/2$	$0, 2\bar{y} + 1/2, 1/2$
$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	$2x, 2y, 2z$	0	$0, 2y + 1/2, 1/2$	$2x, 1/2, 2z + 1/2$
$\bar{x}, y + 1/2, \bar{z} + 1/2$	$2x, 1/2, 2z + 1/2$	$0, 2\bar{y} + 1/2, 1/2$	0	$2x, 2\bar{y}, 2z$
$x, \bar{y} - 1/2, z - 1/2$	$0, 2y + 1/2, 1/2$	$2\bar{x}, 1/2, 2\bar{z} + 1/2$	$2\bar{x}, 2y, 2\bar{z}$	0

- diese Vektoren können jetzt den Patterson-Peaks zugeordnet werden

Patterson-Methode

Beispiel: $P2_1/c$ $C_{46}H_{74}N_4Zn$

#	u	v	w	Wght	Peak	Length	
1	0.000	0.000	0.000	4	999	0.00	→ 0, 0, 0
2	0.000	0.339	0.500	2	307	12.88	→ $0, \pm 2y + 1/2, 1/2$
3	0.438	0.500	0.546	2	295	12.86	→ $\pm 2x, 1/2, \pm 2z + 1/2$
4	0.438	0.160	0.046	1	155	10.14	→ $\pm 2x, \pm 2y, \pm 2z$
5	0.289	0.500	0.934	2	65	12.96	
6	0.171	0.073	0.816	1	64	2.46	
7	0.230	0.500	0.861	2	59	12.39	
8	0.149	0.000	0.612	2	57	5.27	
9	0.210	0.000	0.685	2	56	3.23	
10	0.081	0.000	0.889	2	55	1.08	
11	0.117	0.000	0.904	2	50	1.08	
12	0.280	0.118	0.697	1	49	4.01	

Patterson-Methode

Beispiel: $P\bar{1}$

	x, y, z	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$
x, y, z	0	$2\bar{x}, 2\bar{y}, 2\bar{z}$
$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	$2x, 2y, 2z$	0

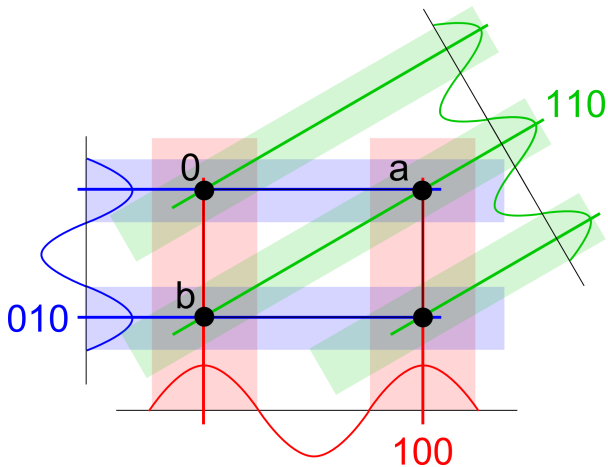
- wir erwarten nur einen großen Patterson Peak
- $u = 2x \quad v = 2y \quad w = 2z$
- \mapsto Koordinaten des größten Patterson-Peaks durch zwei teilen und fertig!

Direkte Methoden

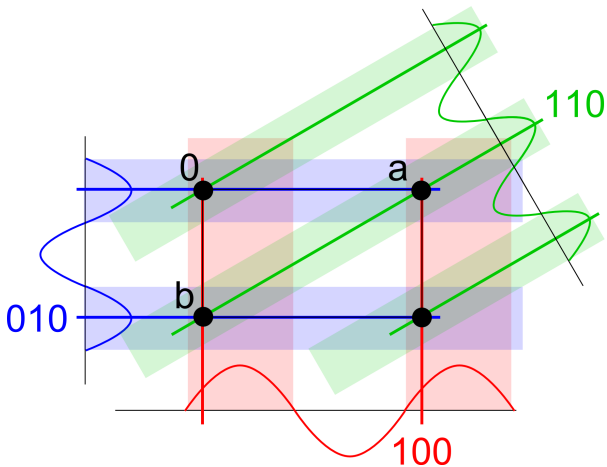
Die Phasen müssen ein Ergebnis liefern, das:

- keine negative Elektronendichte hat
- Elektronendichte an wenigen Punkten (Atomlagen) konzentriert aufweist

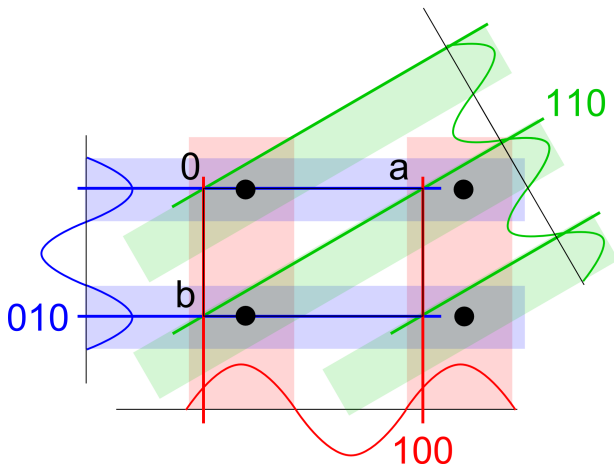
Phasenbeziehungen



Phasenbeziehungen



Phasenbeziehungen



Phasenbeziehungen: Sayre-Gleichung

$$\vec{F}_{hkl} = k \sum_{h'k'l'} \vec{F}_{h'k'l'} \cdot \vec{F}_{h-h' \ k-k' \ l-l'}$$

- ein Strukturfaktor kann aus vielen anderen berechnet werden
- gültig für punktförmige Gleichtome ohne Thermalbewegung
- mäßig hilfreich, weil wir immer noch sehr viele Phasen kennen müssen

Phasenbeziehungen: Sayre-Gleichung

$$\vec{F}_{hkl} = k \sum_{h'k'l'} \vec{F}_{h'k'l'} \cdot \vec{F}_{h-h' \ k-k' \ l-l'}$$

- Miller-Indices der Summanden müssen sich zu denen des gesuchten Reflexes addieren

Beispiel

$$\vec{F}_{123} = k \left[\left(\vec{F}_{100} \cdot \vec{F}_{023} \right) + \left(\vec{F}_{2\bar{1}4} \cdot \vec{F}_{\bar{1}3\bar{1}} \right) + \left(\vec{F}_{111} \cdot \vec{F}_{012} \right) + \dots \right]$$

Phasenbeziehungen: Triplets

- *Annahme*: starke Reflexe haben den größten Einfluss in der Sayre-Gleichung

$$\Phi_{hkl} \cong \Phi_{h'k'l'} + \Phi_{h-h' \ k-k' \ l-l'}$$

\cong wahrscheinlich gleich, Wahrscheinlichkeitsverteilung

- *Vorteil*: nur noch zwei Phasen nötig um eine dritte zu bestimmen
- keine Lösung, aber eine Möglichkeit weitere Phasen zu bestimmen

Phasenbeziehungen: Tangens-Formel

$$\tan \Phi_{hkl} = \frac{\sum_{h'k'l'} \frac{1}{\sqrt{N}} \left| \vec{E}_{hkl} \vec{E}_{h'k'l'} \vec{E}_{h-h' k-k' l-l'} \right| \cdot \sin(\Phi_{h'k'l'} + \Phi_{h-h' k-k' l-l'})}{\sum_{h'k'l'} \frac{1}{\sqrt{N}} \left| \vec{E}_{hkl} \vec{E}_{h'k'l'} \vec{E}_{h-h' k-k' l-l'} \right| \cdot \cos(\Phi_{h'k'l'} + \Phi_{h-h' k-k' l-l'})}$$

- alternative Aufstellung der Sayre-Gleichung
- bessere Phase, wenn mehr als ein Triplet zur Verfügung steht

Normalisierte Strukturformfaktoren

- Phase von \vec{E}_{hkl} per Definition gleich der von \vec{F}_{hkl}
- Amplitude normiert auf Mittelwert der Intensitäten bei gleichem Beugungswinkel

$$\left| \vec{E}_{hkl} \right|^2 = \frac{\left| \vec{F}_{hkl} \right|^2}{\langle I_{\theta} \rangle}$$

- Unabhängig vom Beugungswinkel \mapsto Beschreibung als Punkttatom ohne Thermalbewegung

Phasenbeziehungen: Zusammenfassung

- Sayre-Gleichung
 - gilt für Punktatome ohne Thermalbewegung
 - normierte Struktur Faktoren
 - Annahme das starke Reflexe mehr zu Phase beitragen \mapsto Triplets
- Triplets
 - Informationen über Zuverlässigkeit sind vorhanden
 - Zuverlässigkeit sinkt mit Anzahl der Atome
 - aus bekannten Phasen können neue bestimmt werden
- grobe Phasen können verfeinert werden

Vorgehensweise bei Direkten Methoden

Phasen raten und neue Phasen daraus berechnen

- Startsatz
 - Welche Reflexe verwende ich?
 - Wieviele Reflexe verwende ich?
- Welche Phasenwerte ordne ich diesen Reflexen zu?
- Wie kann ich die Erweiterung des Phasensatzes optimieren?

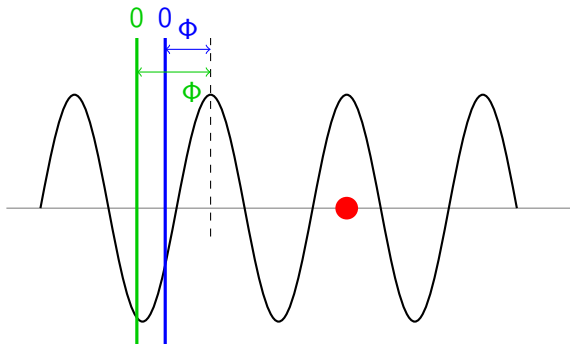
Welche Reflexe verwende ich als Startsatz?

Welche Reflexe verwende ich als Startsatz?

- Definition des Ursprungs legt Phasen einiger Reflexe fest

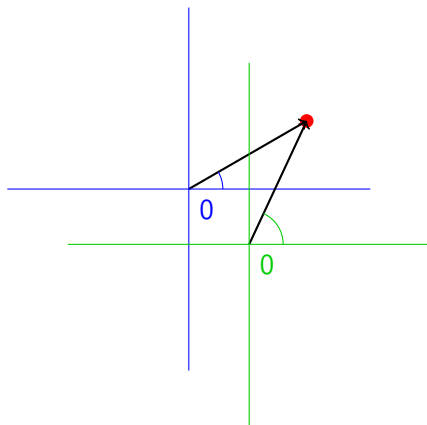
Welche Reflexe verwende ich als Startsatz?

- Definition des Ursprungs legt Phasen einiger Reflexe fest



Welche Reflexe verwende ich als Startsatz?

- Definition des Ursprungs legt Phasen einiger Reflexe fest



Welche Reflexe verwende ich als Startsatz?

- Definition des Ursprungs legt Phasen einiger Reflexe fest
- zuverlässige Triplets (praktisch: hohe $|\vec{E}_{hkl}|^2$)
- durch möglichst viele Triplets untereinander verknüpft

Wie viele Reflexe verwende ich als Startsatz?

Wie viele Reflexe verwende ich als Startsatz?

Großer Satz

pro

- viele Triplets \mapsto
Erweiterung und
Verfeinerung durch
Überbestimmtheit
möglich
- dadurch bessere Phasen

contra

- höherer Rechenaufwand

Kleiner Satz

pro

- wenige Triplets \mapsto
einfache Erweiterung des
Phasensatzes
- also geringerer
Rechenaufwand

contra

- falsche Anfangsphasen
pflanzen sich fort und
liefern unbrauchbare
Lösungen

Rechenaufwand ist mit heutigen Rechnern kein Problem mehr

Welche Phasenwerte ordne ich meinem Startsatz zu?

Welche Phasenwerte ordne ich meinem Startsatz zu?

Beispiel:

einfache *Multisolution-Methode*

- Zentro-symmetrisch:
Alle möglichen! 2^n Vorzeichenpermutationen
- Nicht-zentrosymmetrisch:
Aus jedem Quadranten der Gauss'schen Zahlenebene einen Wert. 4^n Permutationen
- n ist in der Praxis durch die Rechenzeit begrenzt

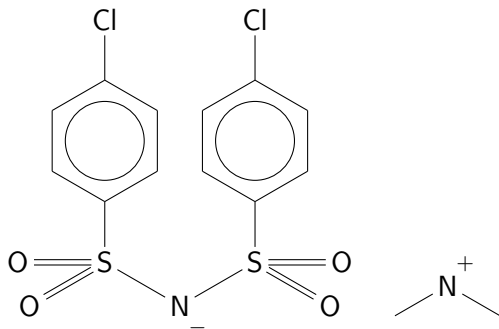
Welche Phasenwerte ordne ich meinem Startsatz zu?

Beispiel:

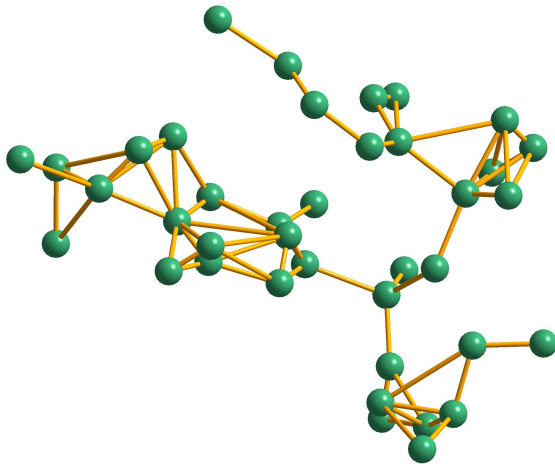
einfache *Multisolution-Methode*

- Nach Erweiterung des Startsatzes 2^n bzw. 4^n potenzielle Lösungen
- nicht praktikabel alle Elektronendichten zu berechnen und zu prüfen
- Gütekriterien um die beste Strukturlösung zu identifizieren

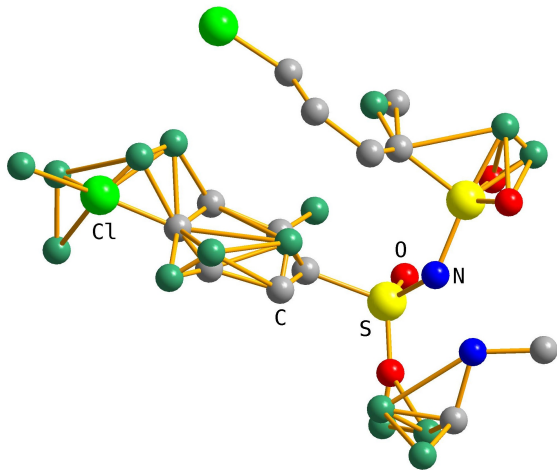
Wie sieht die Lösung aus?



Wie sieht die Lösung aus?



Wie sieht die Lösung aus?



Differenz-Fourier-Synthese

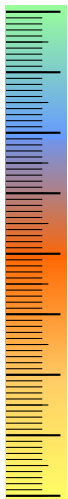
$$|\Delta\vec{F}| = |\vec{F}_{\text{beob}}| - |\vec{F}_{\text{calc}}|$$

- genauere Untersuchung der noch nicht zugeordneten Elektronendichte
- leichtere Identifikation noch fehlender Molekülfragmente
- bei hochaufgelösten Daten auch Wasserstoffe identifizierbar

Vergleich der Methoden

- Patterson-Methode braucht Schweratom
- direkte Methoden brauchen Gleichatome
- komplementär einsetzbar
- alternative Methoden
 - Charge flipping
 - Dual-Space Methoden
 - ...

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