

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

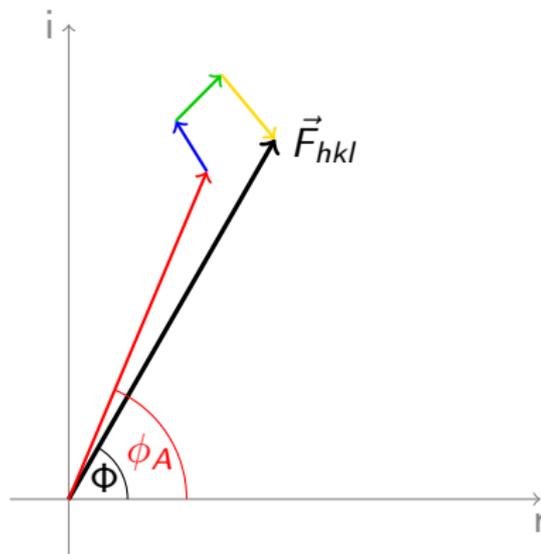
# Strukturlösungsmethoden

- Patterson-Methode
- Direkte Methoden

## Patterson-Methode

- Schweratom-Phasenbeitrag als Näherung für die Phase

## Patterson-Methode



## Patterson-Methode

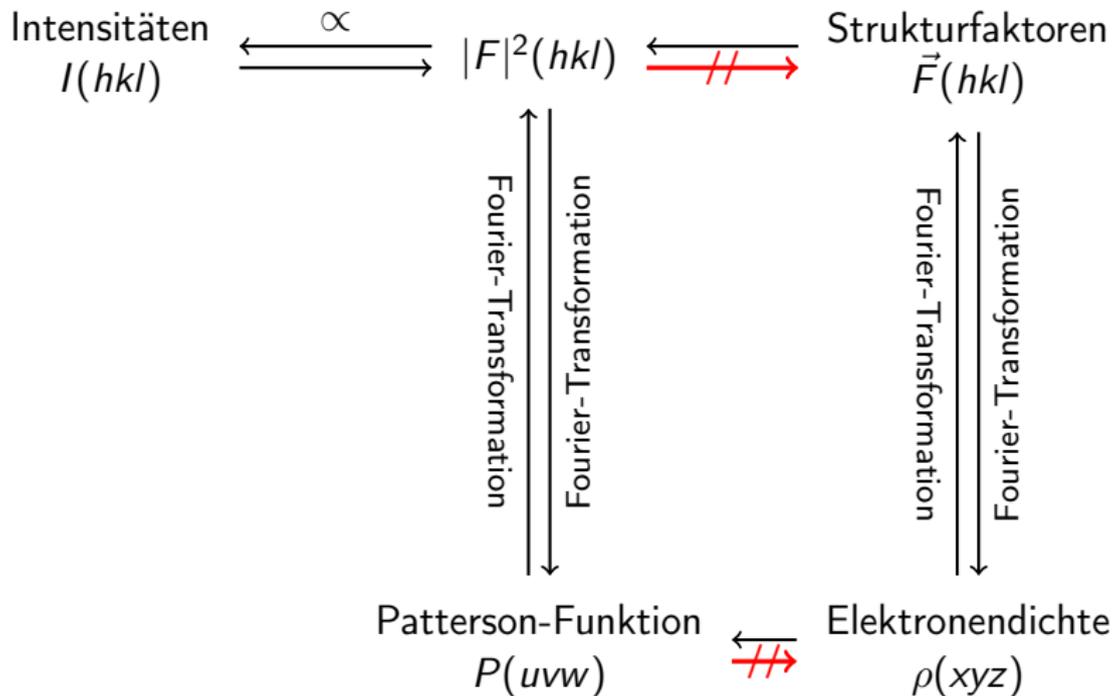
- Schweratom-Phasenbeitrag als Näherung für die Phase
- Phasenbeitrag aus den Schweratomkoordinaten berechenbar
- Wo kriegen wir die Schweratomkoordinaten her?

## 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

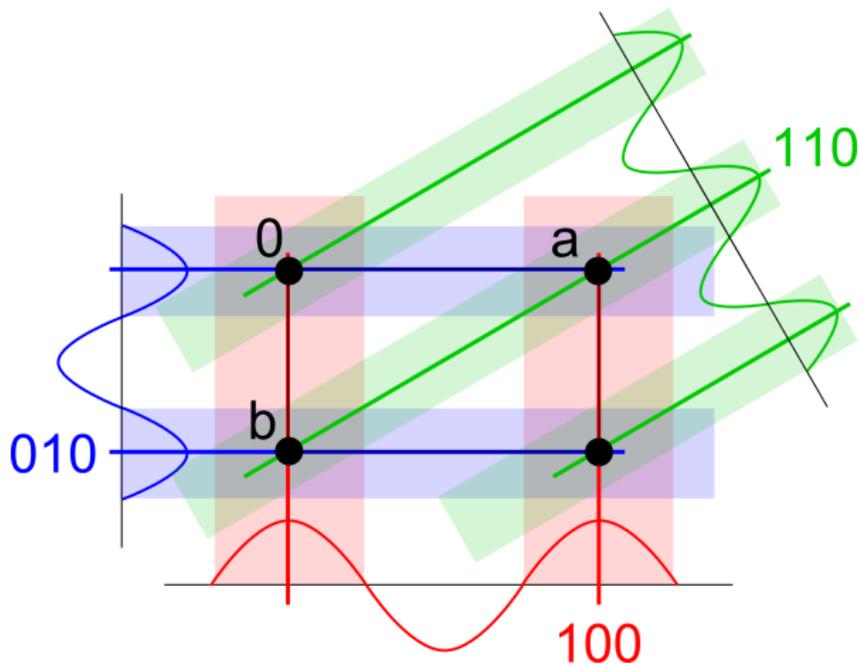
- wir erwarten nur einen großen Patterson Peak
- $u = 2x \quad v = 2y \quad w = 2z$
- $\mapsto$  Koordinaten des größten Patterson-Peaks durch zwei teilen und fertig!

## Direkte Methoden

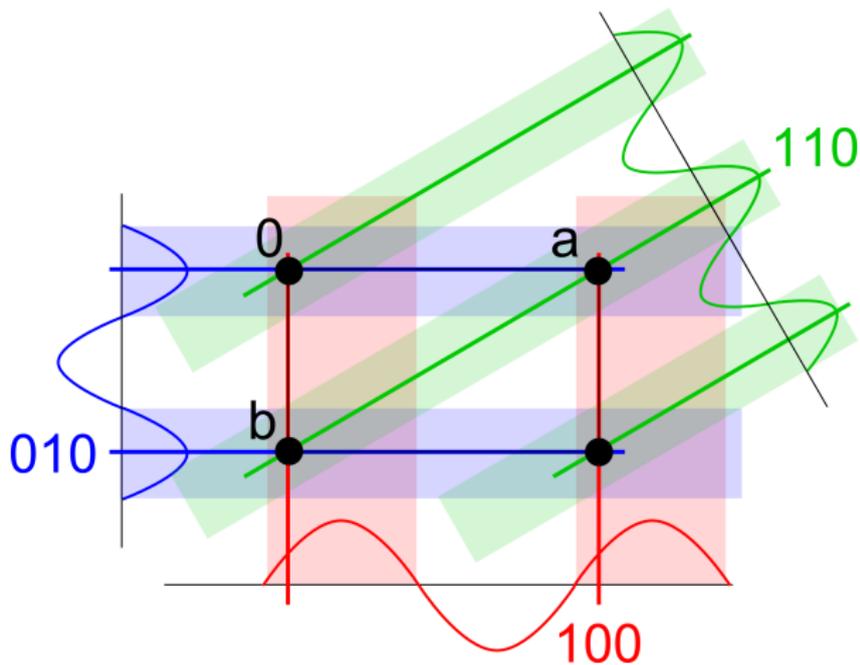
Die Phasen müssen ein Ergebnis liefern, das:

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

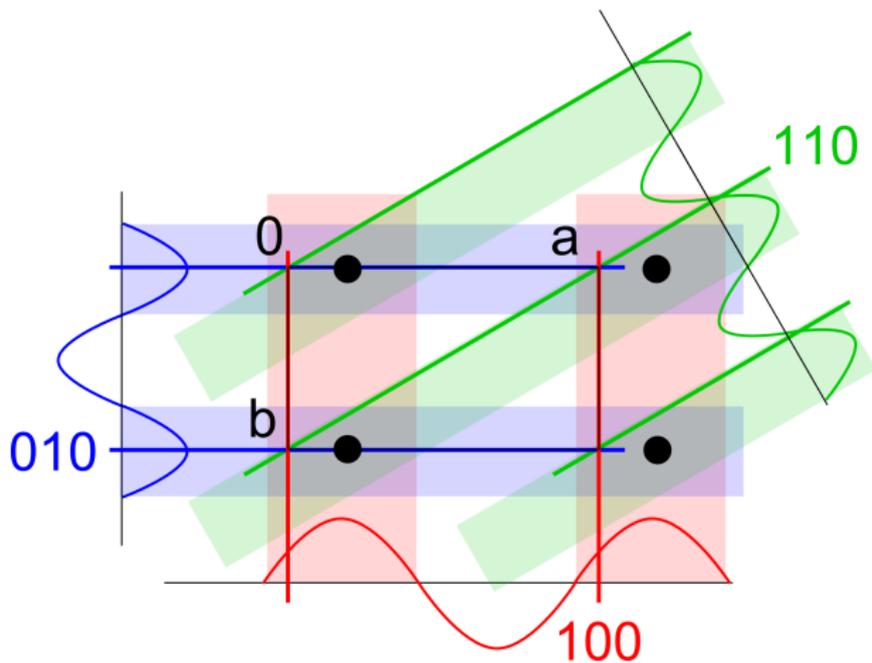
# Phasenbeziehungen



# 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?

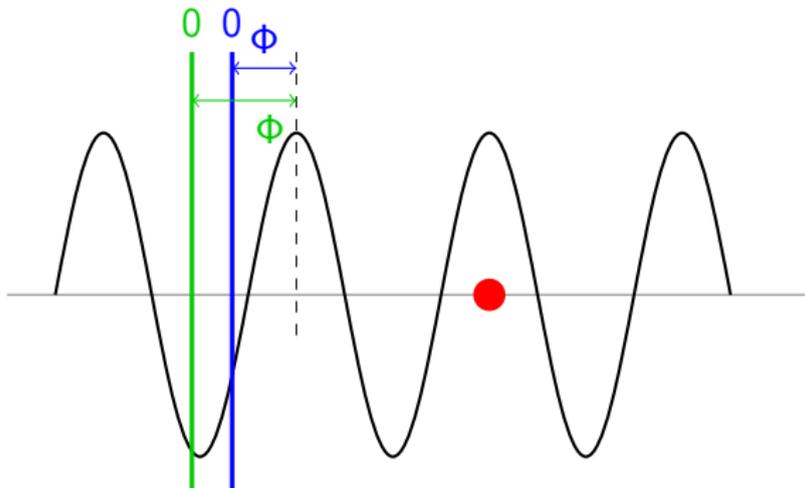
Welche Reflexe verwende ich als Startsatz?

## Welche Reflexe verwende ich als Startsatz?

- Definition des Ursprungs legt Phasen einiger Reflexe fest

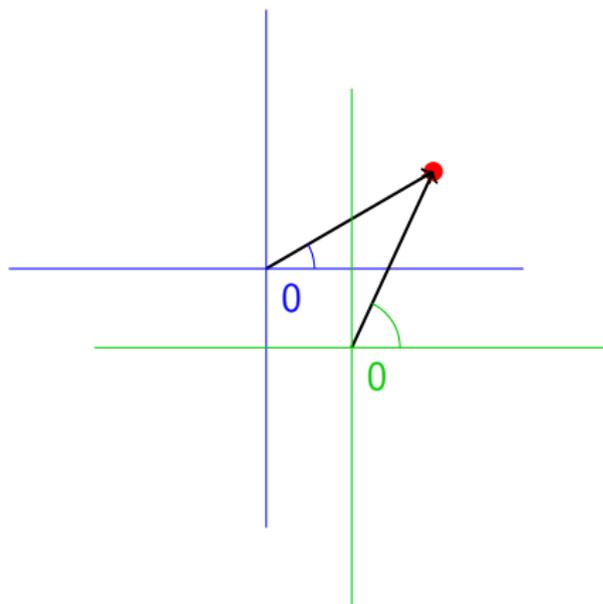
## Welche Reflexe verwende ich als Startsatz?

- 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

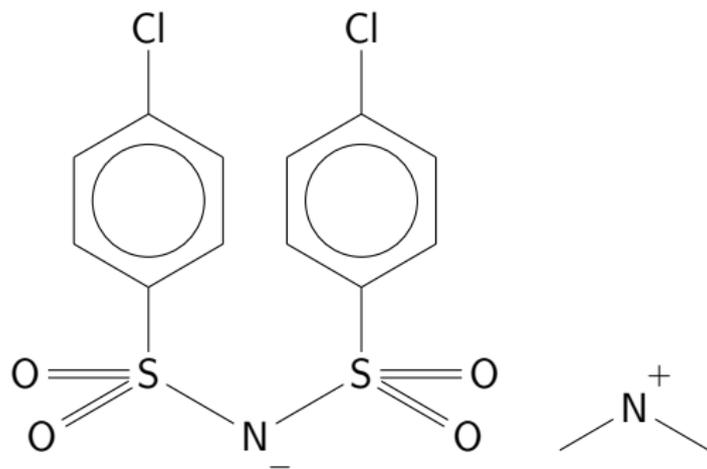
## Welche Phasenwerte ordne ich meinem Startsatz zu?

*Beispiel:*

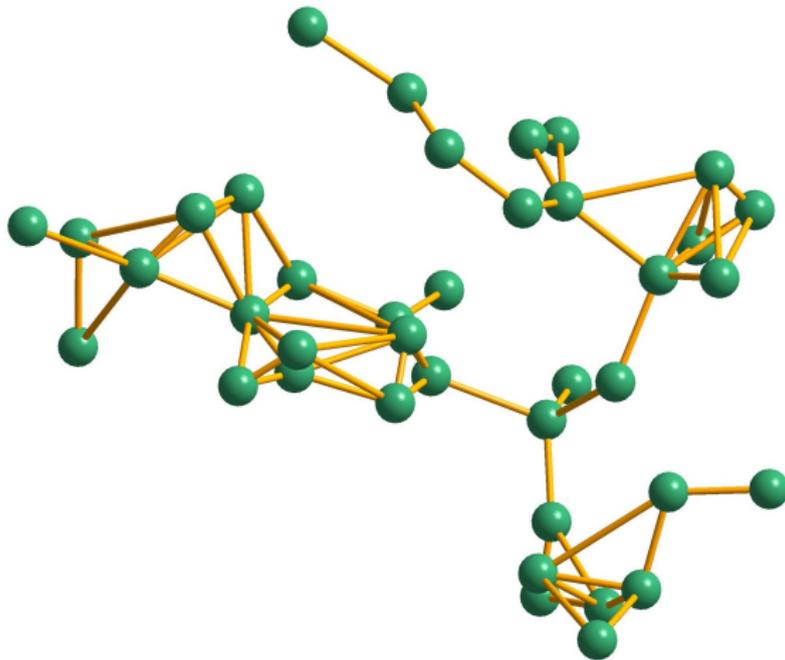
einfache *Multisolution-Methode*

- 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

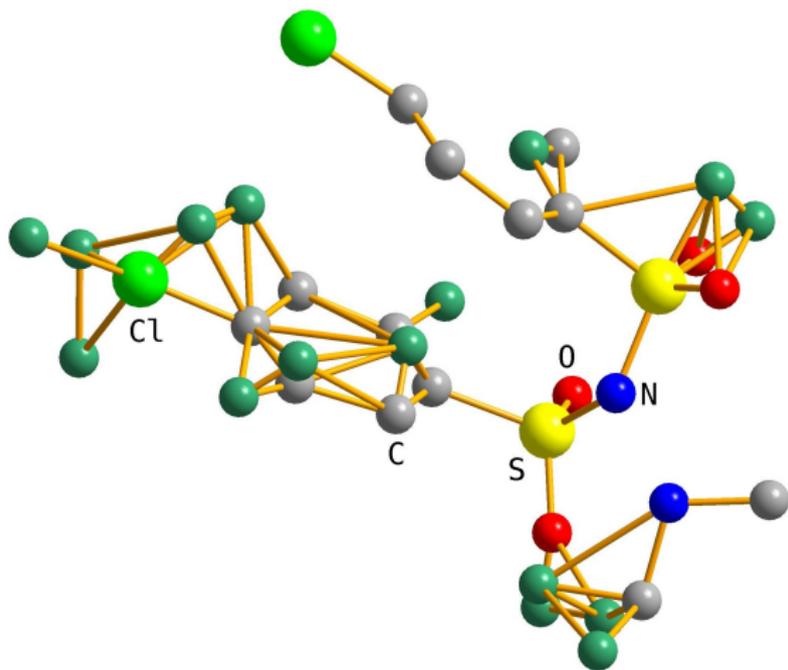
Wie sieht die Lösung aus?



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.  $\kappa/\chi$

Vorläufige Elementarzelle

Einige Digitalphotos

Schön gewachsener Einkristall, der polarisiertes  
Licht gleichmäßig löscht