

Strukturmethoden:
Röntgenstrukturanalyse von
Einkristallen

Sommersemester 2024

Christoph Wölper

Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen

Vorlesungsunterlagen

- Moodle läuft:
`https://moodle.uni-due.de/course/view.php?id=40684`
- Home-Page: unter AK Schulz → Teaching →
Strukturmethoden

Was bisher geschah

- Streuung
- Interferenz
- Beugung am Gitter
- Reflexion an einer Gitterebene
- Das Bragg'sche Gesetz
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$
- Streufaktoren

Wie werden die Daten aufgenommen?

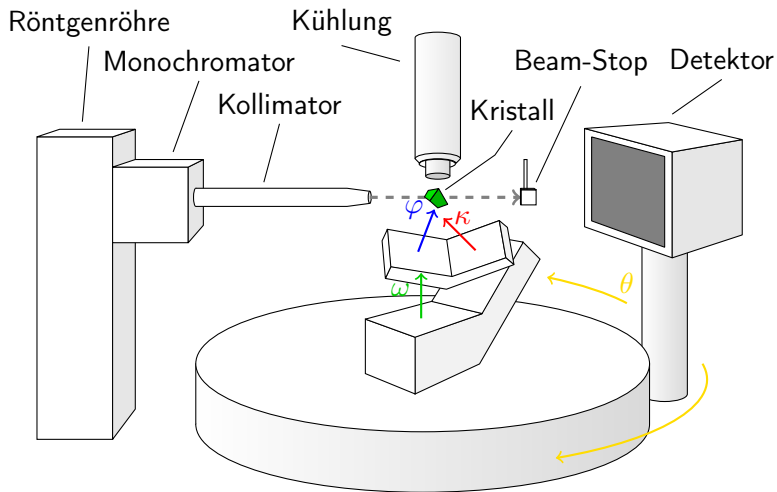
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Wie werden die Daten aufgenommen?

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

2 variierbare Parameter zur Reflexerzeugung

Wie werden die Daten aufgenommen?

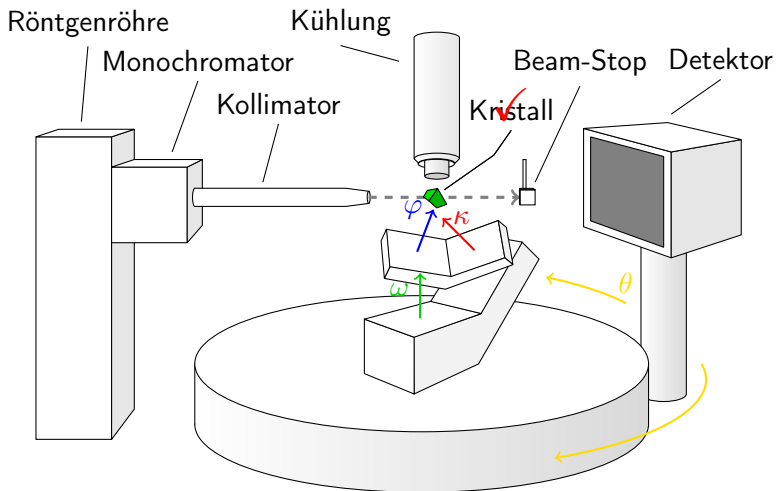


Montage des Kristalls

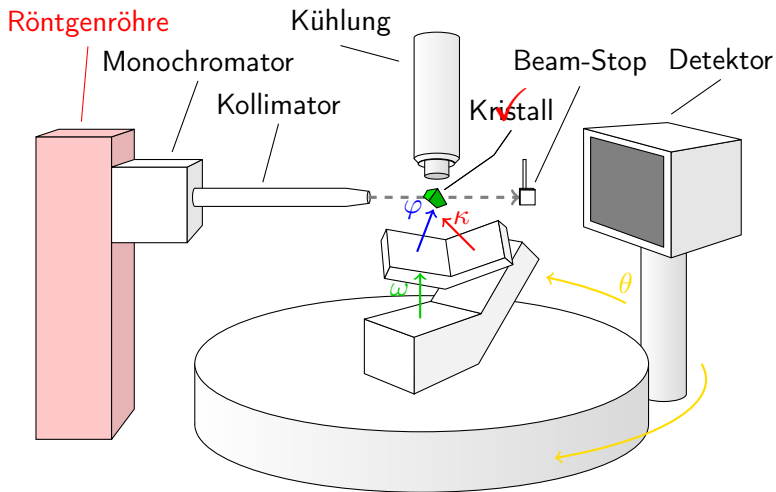


- Nylon-Öse zur Montage (alternativ Glasfaden)
- in 3 Richtungen justierbar
- Kristall im Zentrum des Goniometers

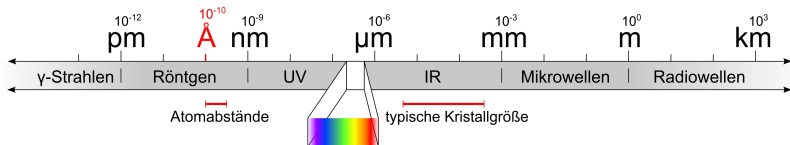
Wie werden die Daten aufgenommen?



Wie werden die Daten aufgenommen?



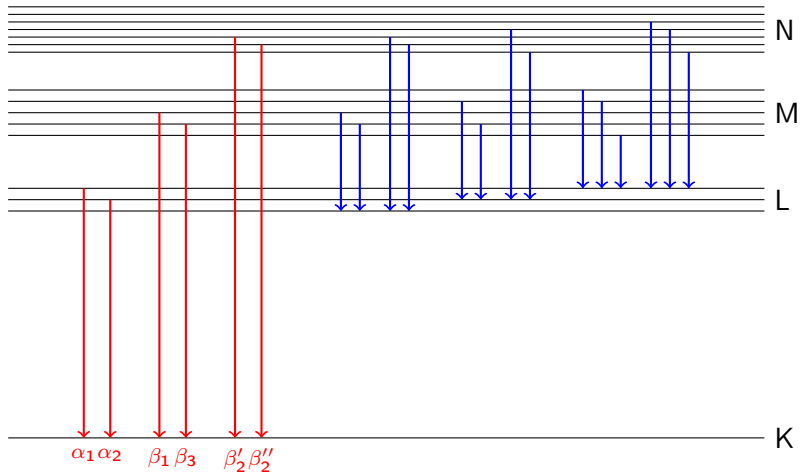
Erzeugung von Röntgenstrahlen



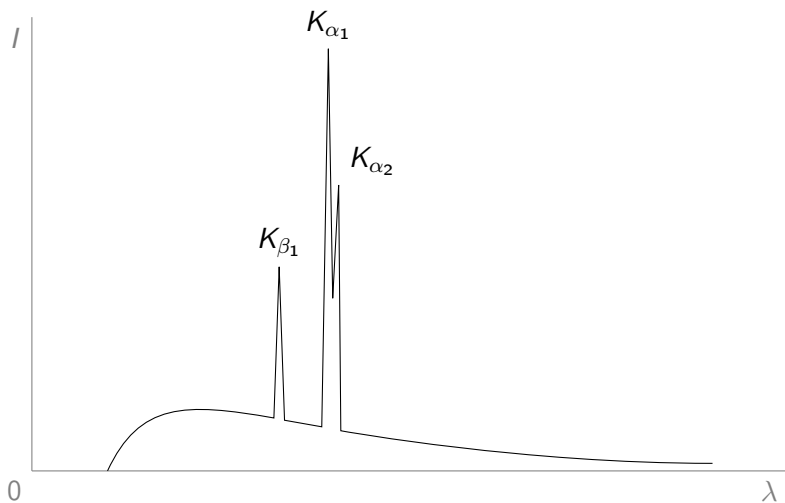
Erzeugung von Röntgenstrahlen

- Beschuss einer Anode (Mo, Cu) mit einem Elektronenstrahl
 - Bremsstrahlung
 - charakteristische Strahlung
- Abwärmeproblem (kW!) beschränkt Intensität

Erzeugung von Röntgenstrahlen



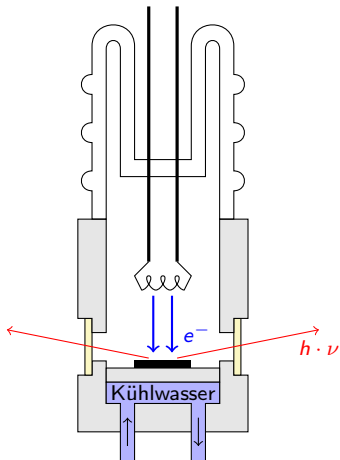
Erzeugung von Röntgenstrahlen



Erzeugung von Röntgenstrahlen

Röntgenröhre

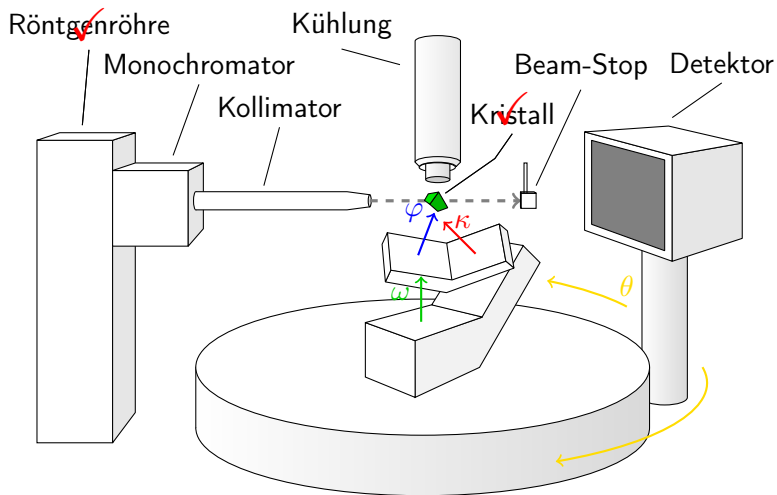
- Elektronen mit bis zu 60 kV beschleunigt
- evakuiert um möglichst wenig Elektronen auf dem Weg zur Anode zu verlieren
- Kühlung!



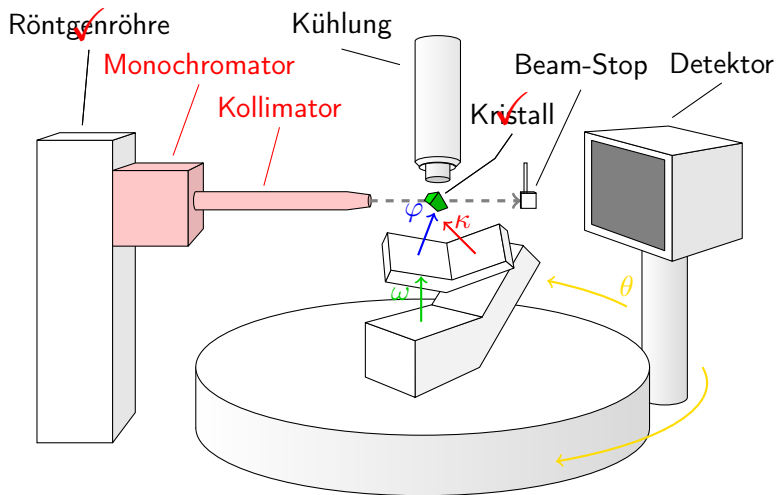
Alternative Röntgenquellen

- Drehanode
- Mikrofokus-Quellen
- Synchrotron
- Metal-Jet

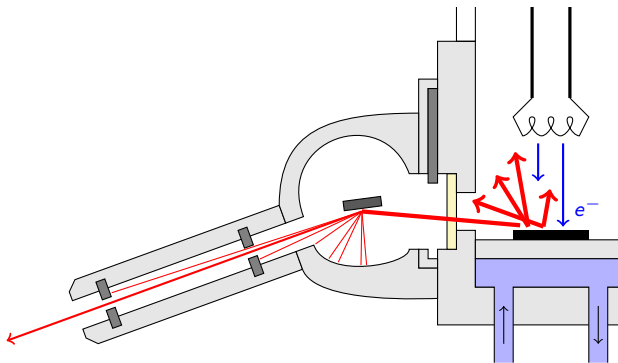
Wie werden die Daten aufgenommen?



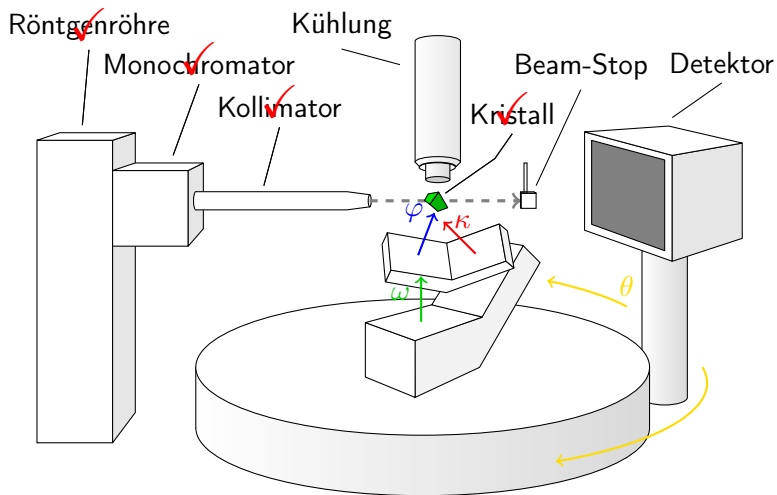
Wie werden die Daten aufgenommen?



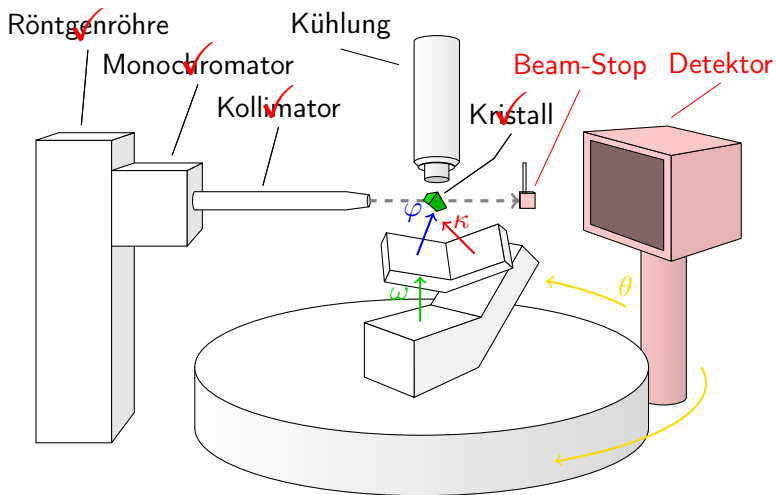
Monochromator und Kollimator



Wie werden die Daten aufgenommen?



Wie werden die Daten aufgenommen?



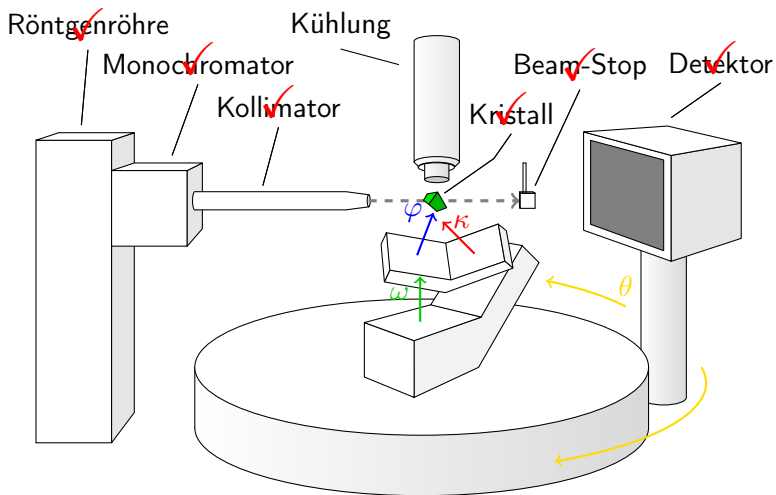
Detektion von Röntgenstrahlung

- Punktzähler
 - veraltet
- orts aufgelöste Detektoren (Flächenzähler)
 - historisch: photographischer Film
 - CCD-Detektoren, CMOS
 - Image Plate Detektoren

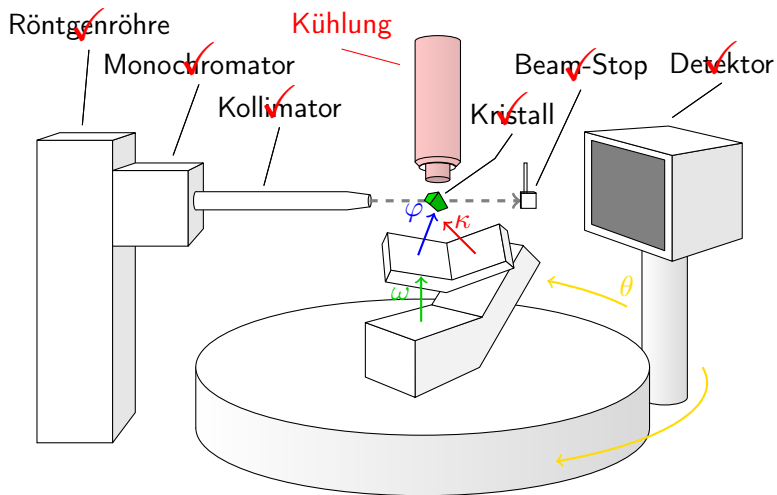
Detektion von Röntgenstrahlung

- CCD-Detektoren
 - über Fluoreszenzschirm als Licht
- CMOS-Detektoren
 - teilweise direkte Detektion von Röntgenstrahlung möglich
 - schnell
- Image Plate Detektoren
 - röntgeninduzierte Redoxprozesse

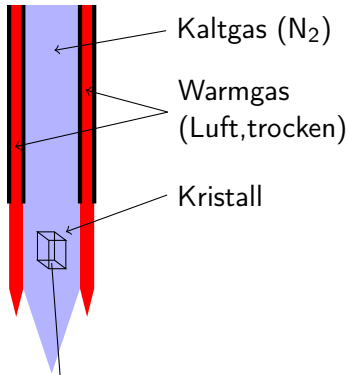
Wie werden die Daten aufgenommen?



Wie werden die Daten aufgenommen?

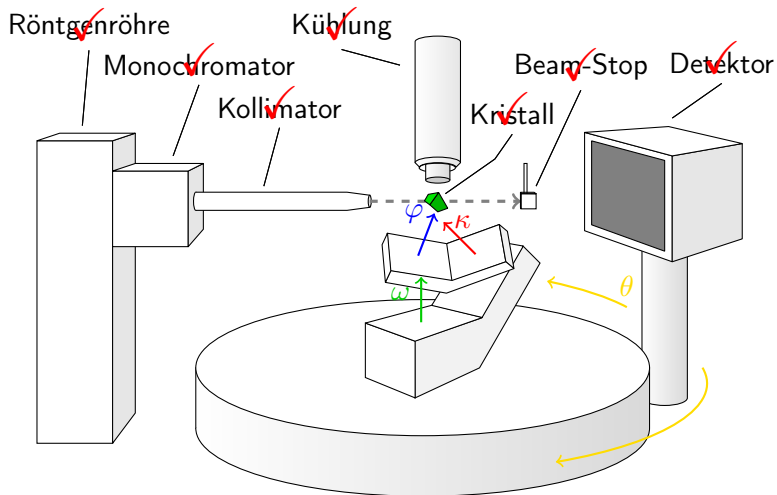


Kühlung



- Reduktion der Thermalbewegung
- Erstarren des Zauberoils
- Vereisung muss vermieden werden

Wie werden die Daten aufgenommen?



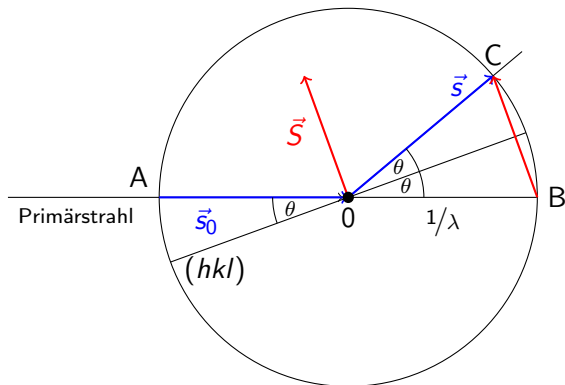
Verlauf einer Messung

- Kristall montieren und zentrieren
- einige Frames aufnehmen
- vorläufige Zelle bestimmen
- Abgleich mit Datenbank
 - unbekannt: messen
 - bekannt: nächster Kristall
- eigentliche Messung starten (mehrere hundert bis tausende Frames, z. T. > 24 h Messzeit)

Bestimmung der Elementarzelle

- Reflexe sind auf den Frames leicht zu identifizieren
- Goniometerwinkel und θ für die Reflexe sind bekannt
 - also auch die Richtung des ausfallenden Strahls
- aus Richtung der ein- und ausfallenden Strahlen kann die Elementarzelle bestimmt werden
 - Ewald-Konstruktion

Die Ewald-Kugel



$$\vec{S} = \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda}$$

$$S = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

Die Ewald-Kugel

Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

$$\boxed{\frac{2 \sin \theta}{\lambda}} = \frac{n}{d} = nd^*$$

Ewald

$$S = \boxed{\frac{2 \sin \theta}{\lambda}}$$

Die Ewald-Kugel

Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

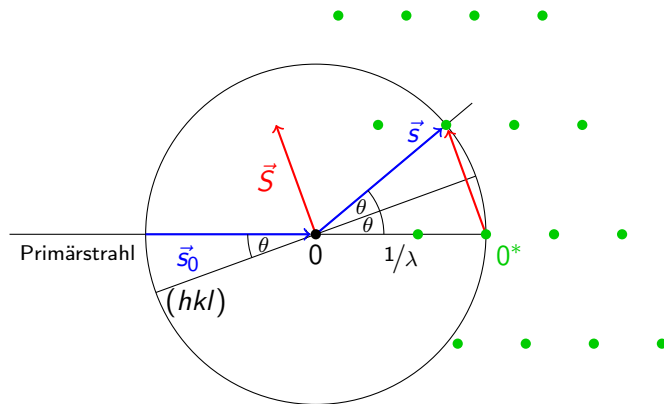
$$\boxed{\frac{2 \sin \theta}{\lambda}} = \frac{n}{d} = nd^*$$

Ewald

$$S = \boxed{\frac{2 \sin \theta}{\lambda}}$$

$$\boxed{nd^* = S \mapsto \vec{d}^* = \vec{S}}$$

Die Ewald-Kugel



Die Reflexbedingung ist erfüllt, wenn ein reziproker Gitterpunkt auf der Ewald-Kugel liegt.

Bestimmung der Elementarzelle

- Bestimmung der reduzierten Zelle durch Subtraktion der Beugungsvektoren
- falls nötig Umstellung um die Bravais-Zelle zu erhalten
- Überprüfung mit der „18-Regel“
 - Alle Nicht-Wasserstoffatome haben ein Volumen von 17 bis 19 \AA^3 . Passt die vorgeschlagene Summenformel in die gefundene Zelle?
- Abgleichen mit Datenbanken, früheren Messungen

Daten nach der Messung

- mehrere hundert bis tausende Frames
- φ , ω , θ und evtl. κ bzw. χ dazu sind bekannt
- vorläufige Elementarzelle
- Orientierung der Basisvektoren relativ zu den Diffraktometerachsen (*Orientierungsmatrix*)

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)

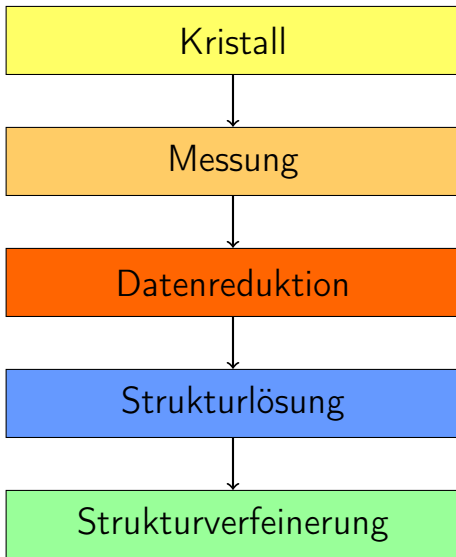


Hunderte Digitalphotos, $(\varphi, \omega, \theta)$ evtl. κ/χ

Vorläufige Elementarzelle

Einige Digitalphotos

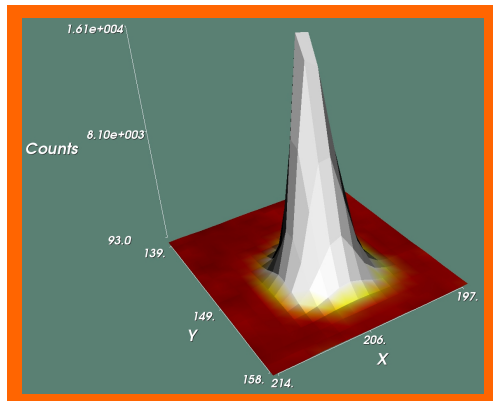
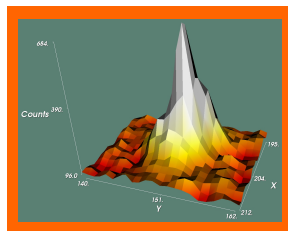
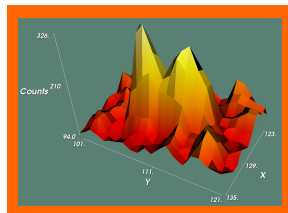
Schön gewachsener Einkristall, der polarisiertes
Licht gleichmäßig löscht



Auswertung der Frames

- Identifikation der Reflexe
- Bestimmung der Intensität der Reflexe
- genauere Bestimmung der Lage der Reflexe
 - genauere Elementarzelle
 - Orientierungsmatrix verfeinert
- Bestimmung der *Laue-Gruppe*

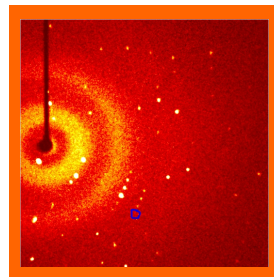
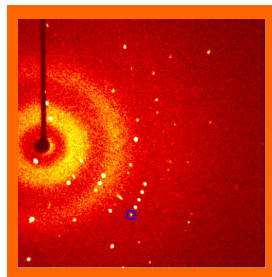
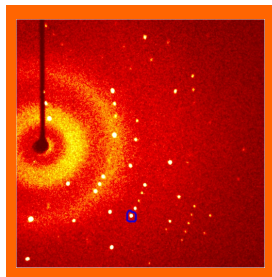
Identifikation der Reflexe



Reflexprofil, Trennung von Reflex und Untergrund

Bestimmung der Intensität der Reflexe

- Einfachster Weg: Aufsummierung aller Pixel, die zum Reflex gehören
- Generell: Integration über das Reflexprofil
- Je nach Messmethode sind Reflexe auf mehrere Frames verteilt



Verfeinerung der Orientierungsmatrix

- Vorab-Bestimmung mit ≥ 100 Reflexen
- Datenreduktion im Schnelldurchgang: für die vorläufige Zelle werden Reflexe nur identifiziert
- Nach Messung mehrere 1000 Reflexe
- Durch mehr Daten ist eine genauere Bestimmung möglich

Datenqualität

$$R(\sigma) = \frac{\sum \sigma(I)}{\sum I}$$

Symmetrie des Beugungsbildes

- Das Beugungsbild hat mindestens Zentrosymmetrie
 - Friedel'sches Gesetz
 - hkl und $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ sind *äquivalent* (haben dieselbe Intensität)
- je nach Kristallsystem auch mehr
 - Laue-Gruppe

Bestimmung der Laue-Gruppe

- Symmetriegruppen des Beugungsbildes werden Laue-Gruppen genannt
- Äquivalente Reflexe haben die Symmetrie der Kristallklasse plus Inversionszentrum
- Bestimmung/Kontrolle der Laue-Gruppe mit R_{int}

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |I - \langle I_{\text{äquiv}} \rangle|}{\sum I}$$

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

Absorptionskorrektur

- kugelförmiger Kristall
- Flächen indexieren
- semi-empirisch aus äquivalenten Reflexen

Absorptionskorrektur

- **kugelförmiger Kristall**
 - alle Reflexe mit ähnlichem Fehler behaftet
 - relativ zueinander geringere Fehler
- Flächen indexieren
- semi-empirisch aus äquivalenten Reflexen

Absorptionskorrektur

- kugelförmiger Kristall
- **Flächen indexieren**
 - schön gewachsene Kristallflächen nötig
 - Weglänge des Röntgenstrahls durch den Kristall berechenbar
 - Korrektur durch Lambert-Beer'sches Gesetz
- semi-empirisch aus äquivalenten Reflexen

Absorptionskorrektur

- kugelförmiger Kristall
- Flächen indexieren
- **semi-empirisch aus äquivalenten Reflexen**
 - Intensitätsabweichungen bei äquivalenten Reflexen
 - Minimierung der Abweichungen
 - hohe Redundanz nötig um zu aussagekräftigen Ergebnissen zu kommen

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

Bestimmung der Raumgruppe

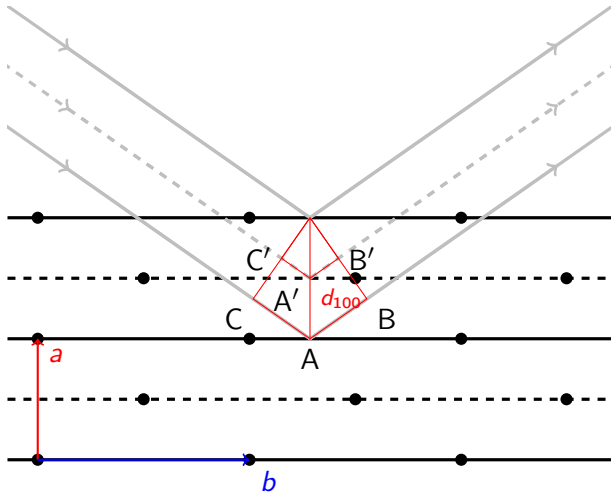
Eingrenzung in mehreren Schritten:

- Metrik des Gitters
- Laue-Gruppe, eindeutige Bestimmung des Gittertyps
- systematische Auslöschungen
- Intensitätsstatistik (zentro/nicht-zentro)
- Ausprobieren bei keinem eindeutigen Ergebnis

Systematische Auslöschungen

- integral
 - alle hkl \mapsto Gitterzentrierungen
- zonal
 - Ebenen \mapsto Gleitspiegelebenen
- seriell
 - Geraden \mapsto Schraubenachsen

Systematische Auslöschungen



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