

Strukturmethoden:
Röntgenstrukturanalyse von
Einkristallen

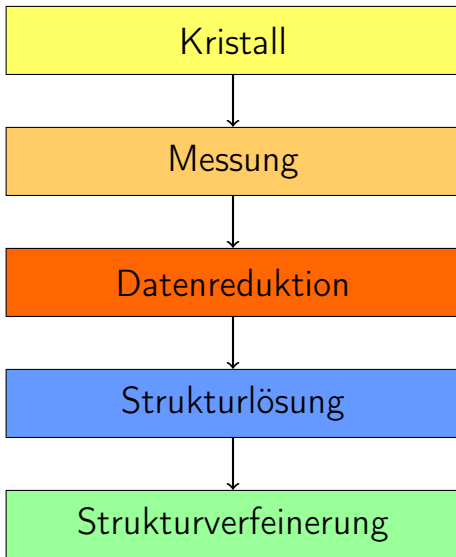
Sommersemester 2024

Christoph Wölper

Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen

Was bisher geschah

- Diffraktometer
 - Funktion
 - Bestandteile
- Bestimmung der Elementarzelle
 - Ewaldkugel
- Datenreduktion
 - Reflexprofile
 - Intensitätsbestimmung
 - Laue-Gruppe
- Absorptionskorrektur
 - Wellenlängenabhängig
- Raumgruppenbestimmung
 - systematische Auslöschungen



Wie komme ich von den Intensitäten zur Elektronendichte?

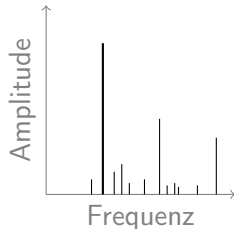
Intensitäten
 $I(hkl)$

?

Elektronendichte
 $\rho(xyz)$

Analogie in der Akustik

- Warum klingt ein Klavier anders als eine Gitarre wenn sie den selben Ton spielen?
- Warum klingen beide anders als der Sinus-Ton eines Synthesizers?



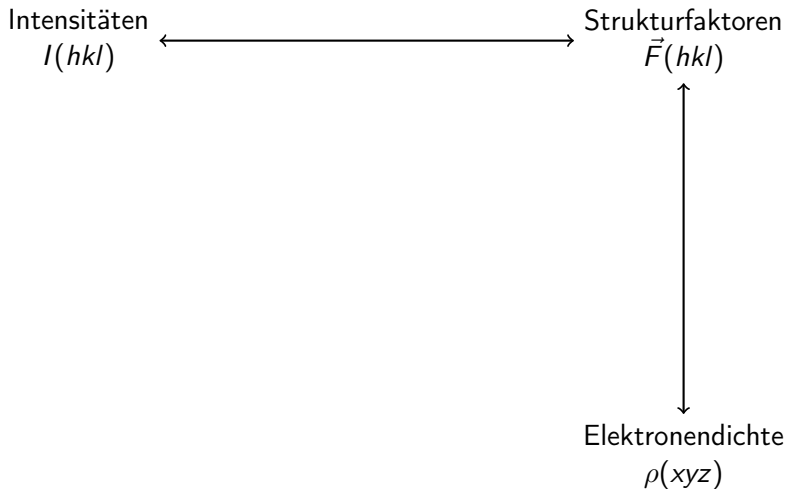
Wie komme ich von den Intensitäten zur Elektronendichte?

Intensitäten
 $I(hkl)$

?

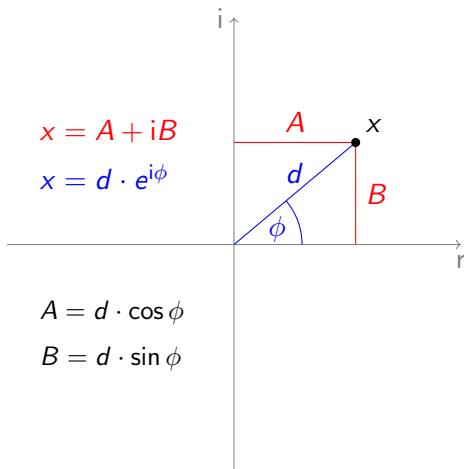
Elektronendichte
 $\rho(xyz)$

Wie komme ich von den Intensitäten zur Elektronendichte?



Die Strukturfaktorgleichung

Exkurs: Gauss'sche Zahlenebene



Die Strukturfaktorgleichung

$$\vec{F}_{hkl} = \sum_1^n f_{j_n} \cdot e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

Die Strukturfaktorgleichung

$$\vec{F}_{hkl} = \sum_1^n f_{j_n} \cdot e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

Don't panic!

Die Strukturfaktorgleichung

Strefaktor für
Atomtyp j

Werte zwischen 1 und -1
abhängig davon wie exakt das
Atom in der Millerebene liegt

$$\vec{F}_{hkl} = \sum_1^n f_{j_n} \cdot e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

für jeden Reflex
einen Strukturfaktor

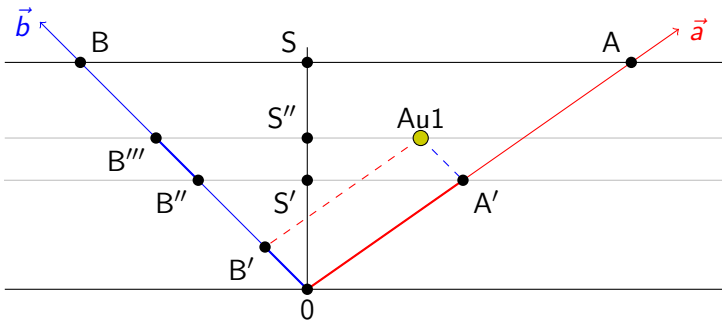
für jedes der n Atome
in der Elementarzelle
einen Summanden

Die Strukturfaktorgleichung

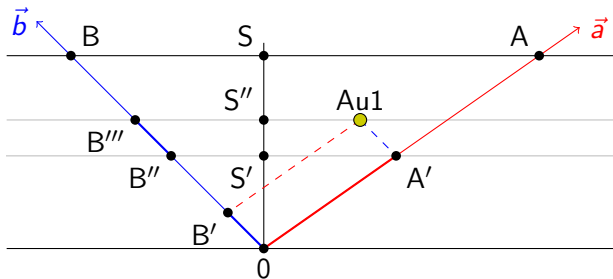
$$\vec{F}_{hkl} = \sum_1^n f_{j_n} \cdot e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

- In jedem Strukturfaktor sind Informationen zu allen Atomen der Struktur enthalten
- Der Beitrag eines bestimmten Atoms hängt von seiner Atomsorte und seiner Lage relativ zur Millerebene ab

Phasenverschiebung



Phasenverschiebung



$$\overline{OS} = d_{hk} \quad \overline{OA'} = x_{Au1} \cdot a \quad \overline{OB'} = y_{Au1} \cdot b \quad \overline{OA} = a/h \quad \overline{OB} = b/k$$

$$\frac{\overline{OS'}}{\overline{OS}} = \frac{\overline{OA'}}{\overline{OA}}, \quad \frac{\overline{S'S''}}{\overline{OS}} = \frac{\overline{OB'}}{\overline{OB}}$$

Phasenverschiebung

$$\frac{\overline{0S'}}{\overline{0S}} = \frac{\overline{0A'}}{\overline{0A}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\overline{0S'}}{d_{hk}} = \frac{x_{Au1} \cdot a}{a/h} \Leftrightarrow \overline{0S'} = d_{hk} \cdot h \cdot x_{Au1}$$

$$\frac{\overline{S'S''}}{\overline{0S}} = \frac{\overline{0B'}}{\overline{0B}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\overline{S'S''}}{d_{hk}} = \frac{y_{Au1} \cdot b}{b/k} \Leftrightarrow \overline{S'S''} = d_{hk} \cdot k \cdot y_{Au1}$$

$$\frac{\overline{0S'} + \overline{S'S''}}{d_{hk}} = \frac{\phi}{2\pi}$$

$$\frac{d_{hk} \cdot h \cdot x_{Au1} + d_{hk} \cdot k \cdot y_{Au1}}{d_{hk}} = \frac{\phi}{2\pi}$$

$$\phi = 2\pi(h \cdot x_{Au1} + k \cdot y_{Au1})$$

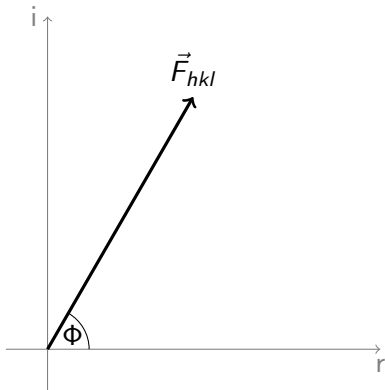
Die Strukturfaktorgleichung

$$\vec{F}_{hkl} = \sum_1^n f_{j_n} \cdot e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

- In jedem Strukturfaktor sind Informationen zu allen Atomen der Struktur enthalten
- Der Beitrag eines bestimmten Atoms hängt von seiner Atomsorte und seiner Lage relativ zur Millerebene ab

Die Strukturfaktorgleichung

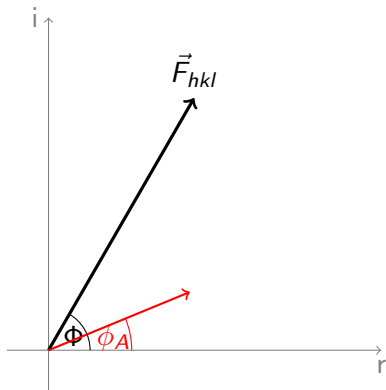
$$\vec{F}_{hkl} =$$



Beispiel mit drei Atomen **A**, **B**
und **C**

Die Strukturfaktorgleichung

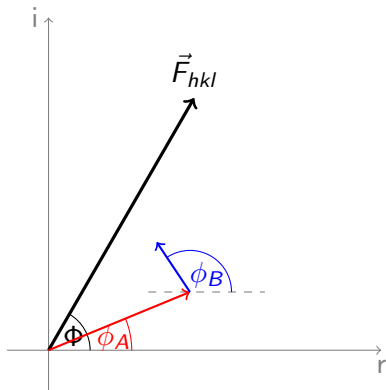
$$\vec{F}_{hkl} = f_A \cdot e^{i\phi_A}$$



$$\phi_A = 2\pi(hx_A + ky_A + lz_A)$$

Die Strukturfaktorgleichung

$$\vec{F}_{hkl} = f_A \cdot e^{i\phi_A} + f_B \cdot e^{i\phi_B}$$

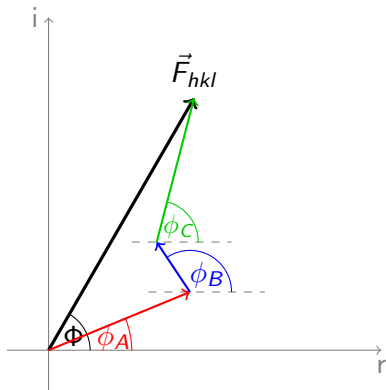


$$\phi_A = 2\pi(hx_A + ky_A + lz_A)$$

$$\phi_B = 2\pi(hx_B + ky_B + lz_B)$$

Die Strukturfaktorgleichung

$$\vec{F}_{hkl} = f_A \cdot e^{i\phi_A} + f_B \cdot e^{i\phi_B} + f_C \cdot e^{i\phi_C}$$

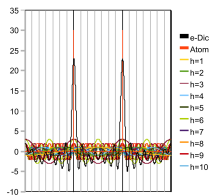


$$\phi_A = 2\pi(hx_A + ky_A + lz_A)$$

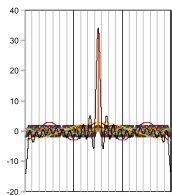
$$\phi_B = 2\pi(hx_B + ky_B + lz_B)$$

$$\phi_C = 2\pi(hx_C + ky_C + lz_C)$$

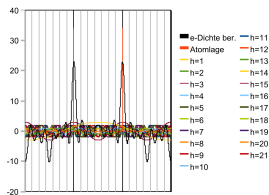
Phasen sind wichtig



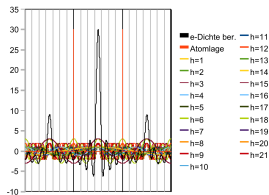
Struktur 1



Struktur 2



1 mit Amplituden von 2



1 mit Phasen von 2

Zentrosymmetrie

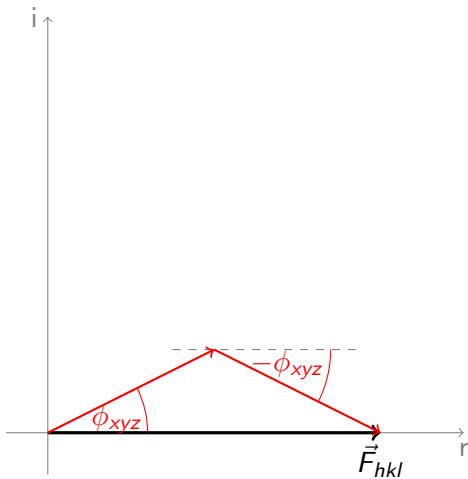
Beispiel:

Atom mit Koordinaten x, y, z und seine symmetrie-äquivalente Position $-x, -y, -z$

$$\vec{F}_{hkl} = f \cdot e^{2\pi i(hx+ky+lz)} + f \cdot e^{2\pi i(h(-x)+k(-y)+l(-z))}$$

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

Zentrosymmetrie



Zentrosymmetrie

Beispiel:

Atom mit Koordinaten x, y, z und seine symmetrie-äquivalente Position $-x, -y, -z$

$$\vec{F}_{hkl} = f \cdot e^{2\pi i(hx+ky+lz)} + f \cdot e^{2\pi i(h(-x)+k(-y)+l(-z))}$$

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

Zentrosymmetrie schränkt die Phasen auf 1 und -1 bzw. 0° und 180° ein

Das Friedel'sches Gesetz

- für \vec{F}_{hkl}

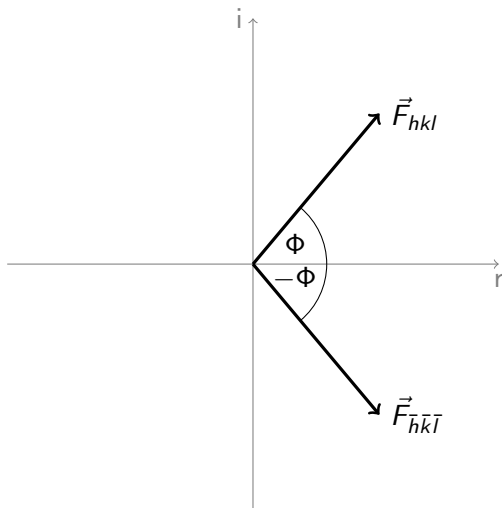
$$\vec{F}_{hkl} = \sum f \cdot e^{2\pi i(hx+ky+lz)}$$

- für den symmetrieäquivalenten Reflex $\vec{F}_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$

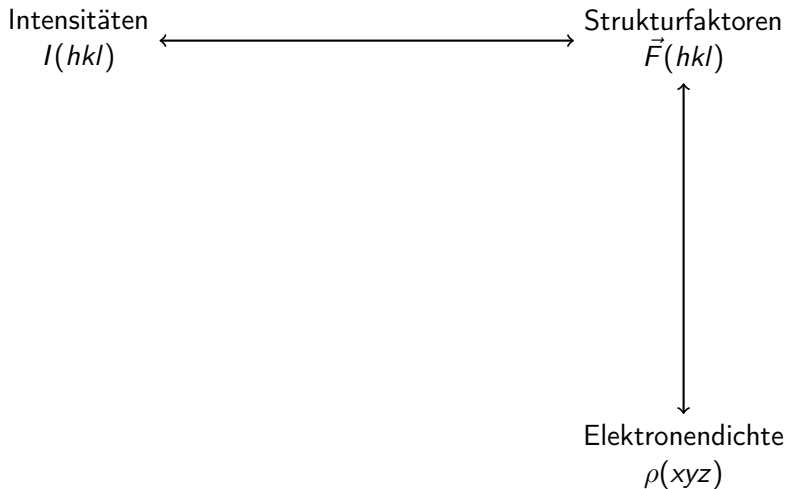
$$\vec{F}_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = \sum f \cdot e^{2\pi i((-h)x+(-k)y+(-l)z)}$$

$$\vec{F}_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = \sum f \cdot e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

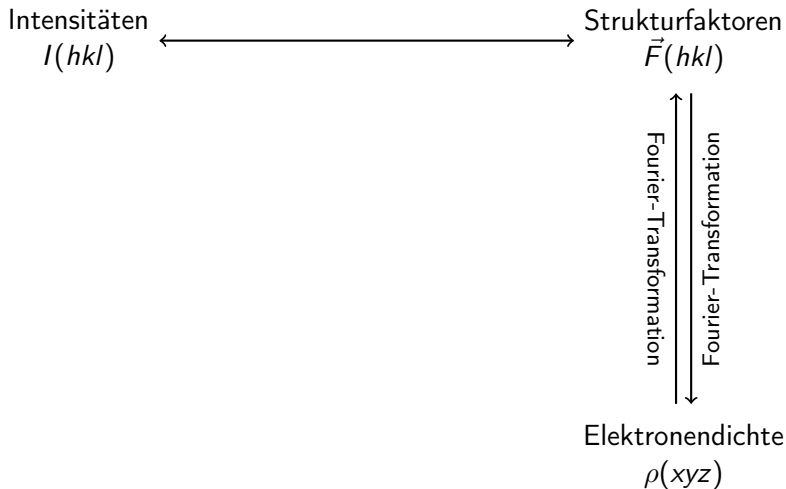
Das Friedel'sches Gesetz



Wie komme ich von den Intensitäten zur Elektronendichte?



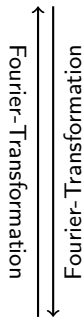
Wie komme ich von den Intensitäten zur Elektronendichte?



Wie komme ich von den Intensitäten zur Elektronendichte?

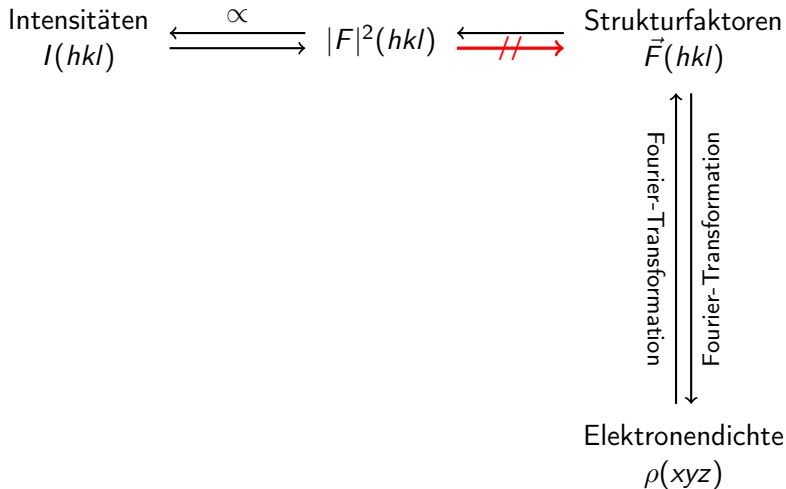
$$\begin{array}{ccc} \text{Intensitäten} & \begin{array}{c} \xrightarrow{\propto} \\ \xleftarrow{\quad} \end{array} & |F|^2(hkl) \\ I(hkl) & & \end{array}$$

Strukturfaktoren
 $\vec{F}(hkl)$

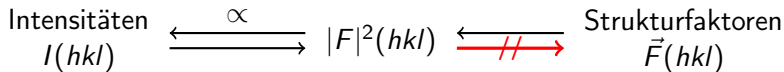


Elektronendichte
 $\rho(xyz)$

Wie komme ich von den Intensitäten zur Elektronendichte?



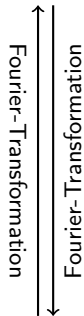
Wie komme ich von den Intensitäten zur Elektronendichte?



Sch...!

War alles umsonst?

oder wissenschaftlich:
*Das Phasenproblem der
Röntgenstrukturanalyse*



Elektronendichte
 $\rho(xyz)$