

Einkristall-Strukturbestimmung

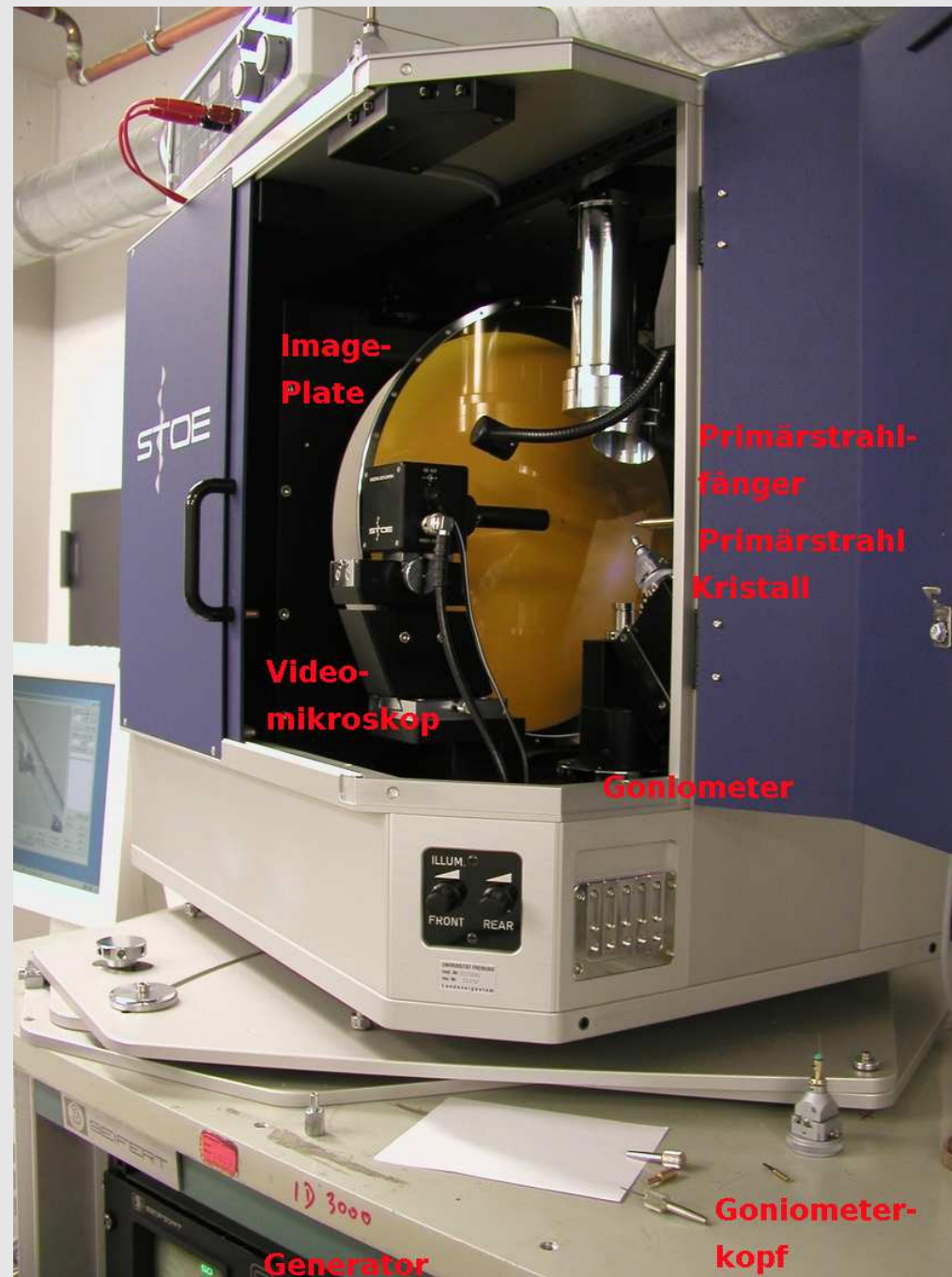
Vom Kristall zur Struktur

AFP-Seminar, 15.7.2008, CR

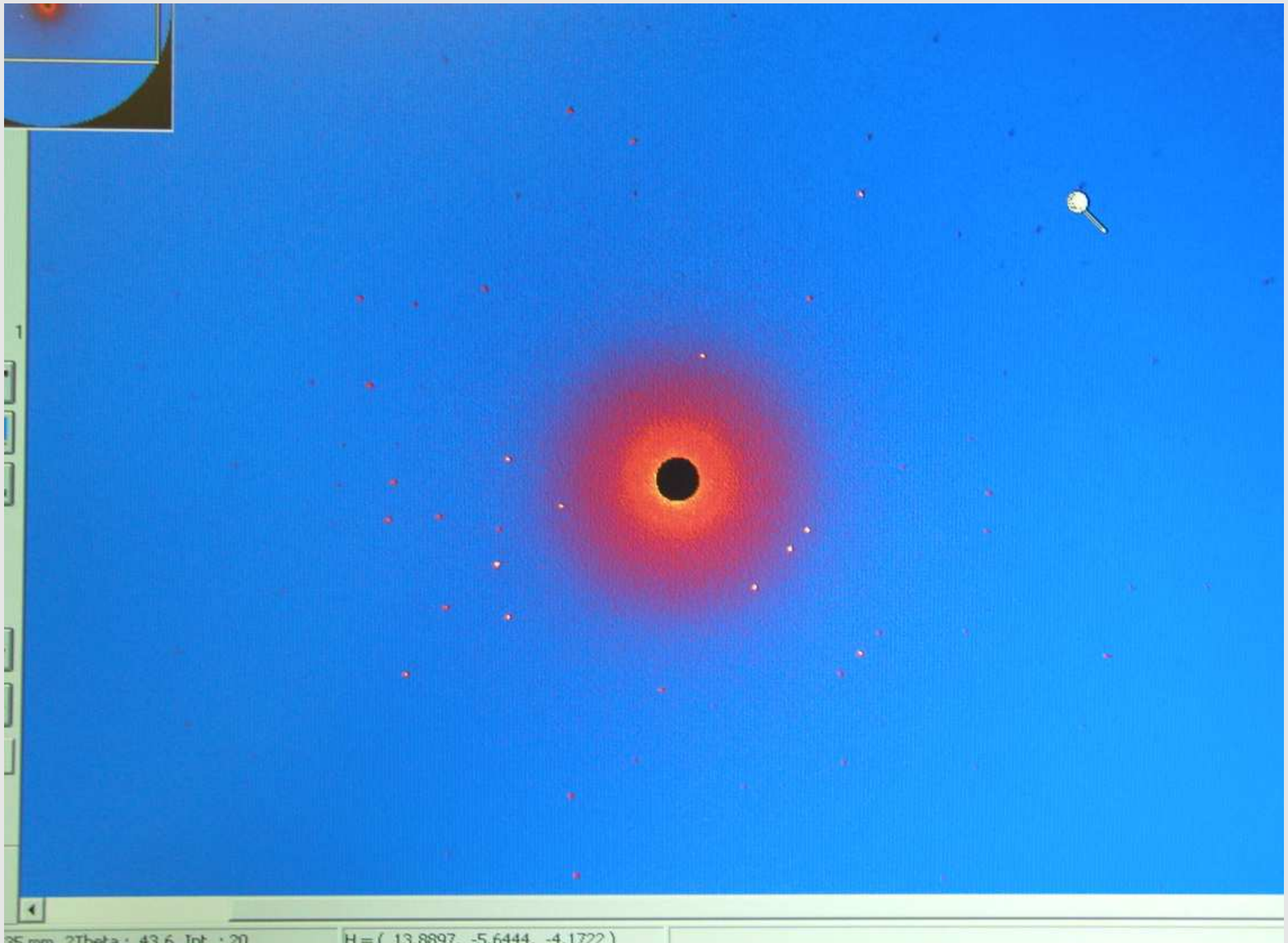
1. Datensammlung
2. Integration, Datenreduktion
3. Raumgruppenbestimmung
4. Etwas Mathematik
5. Strukturlösung
 - 5.1. Patterson-Synthesen
 - 5.2. Direkte Methoden
 - 5.3. Charge-Flipping
6. Strukturverfeinerung
7. Ergebnisse

1. Datensammlung

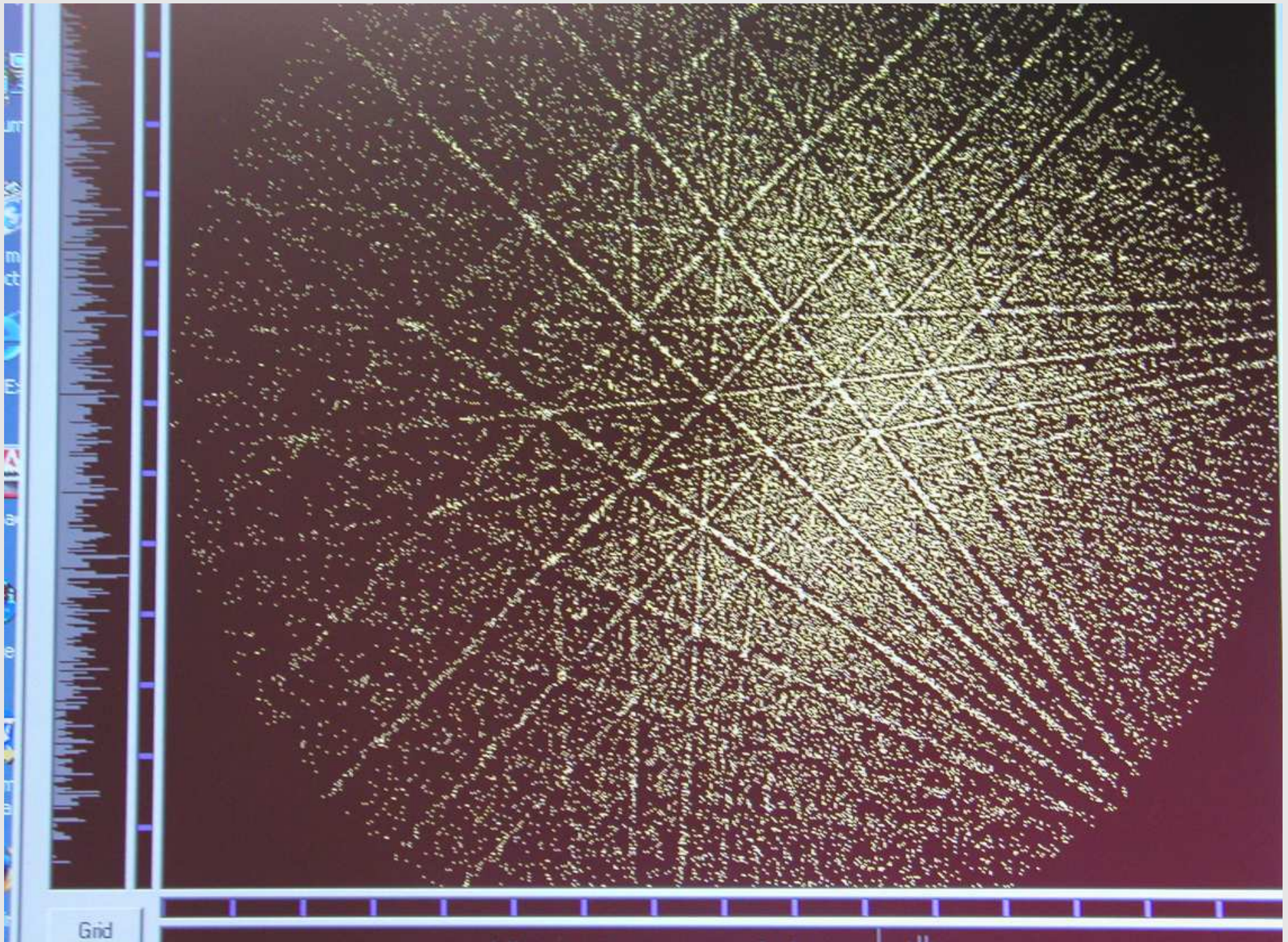
1.1. Diffraktometer mit Image-Plate-Detektor



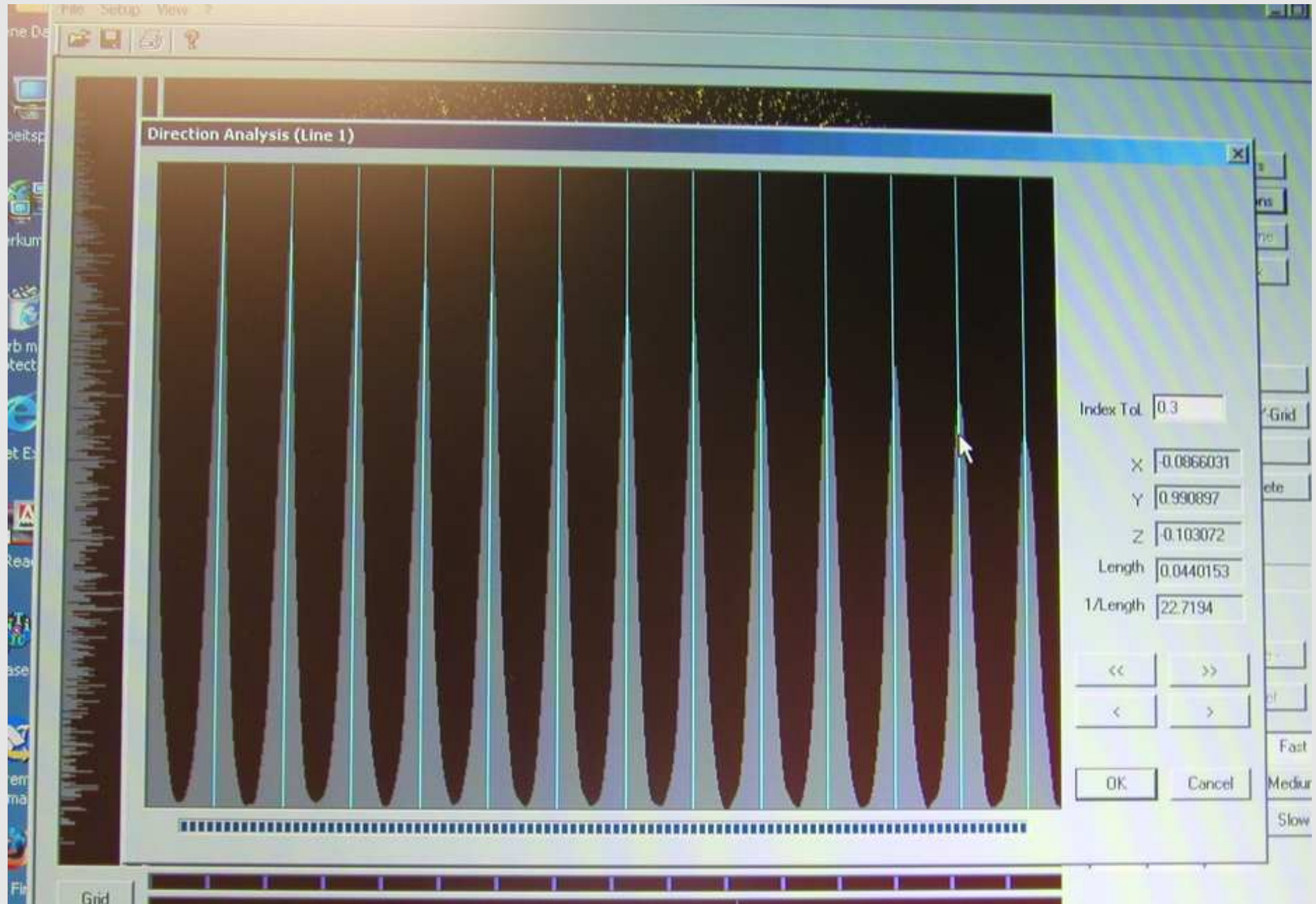
1.2. Beispiel für eine ausgelesene Platte



1.3. Indizierung I



1.3. Indizierung II



1.4. Ergebnis der Indizierung (Bsp: Sr-In-Verbindung)

08-Nov-2006 14:14 ----- Peak search -----

Selected runs/frames (available: 0 runs, 103 frames) :

Run 1 Frames 1,103

Min, max I/Sigma : 10.0, 0.0 Grid : 6 N-Skip : 0

Min, max 2Theta : 3.0, 60.0 New peaklist : Yes

3250 Peaks found, deleted 390, independent 1843

08-Nov-2006 14:14 ----- Index results -----

Number of peaks used/selected = 1843 out of 1843

Initial cell : 9.483 5.004 9.472 74.61 30.61 58.08 174.6

Final cell : 5.014 5.005 8.038 89.97 90.05 119.91 174.8

Lattice type : Trigonal P

Indexed peaks: 1649 (89.5 %)

Orienting matrix : 0.118543 -0.039489 0.087210

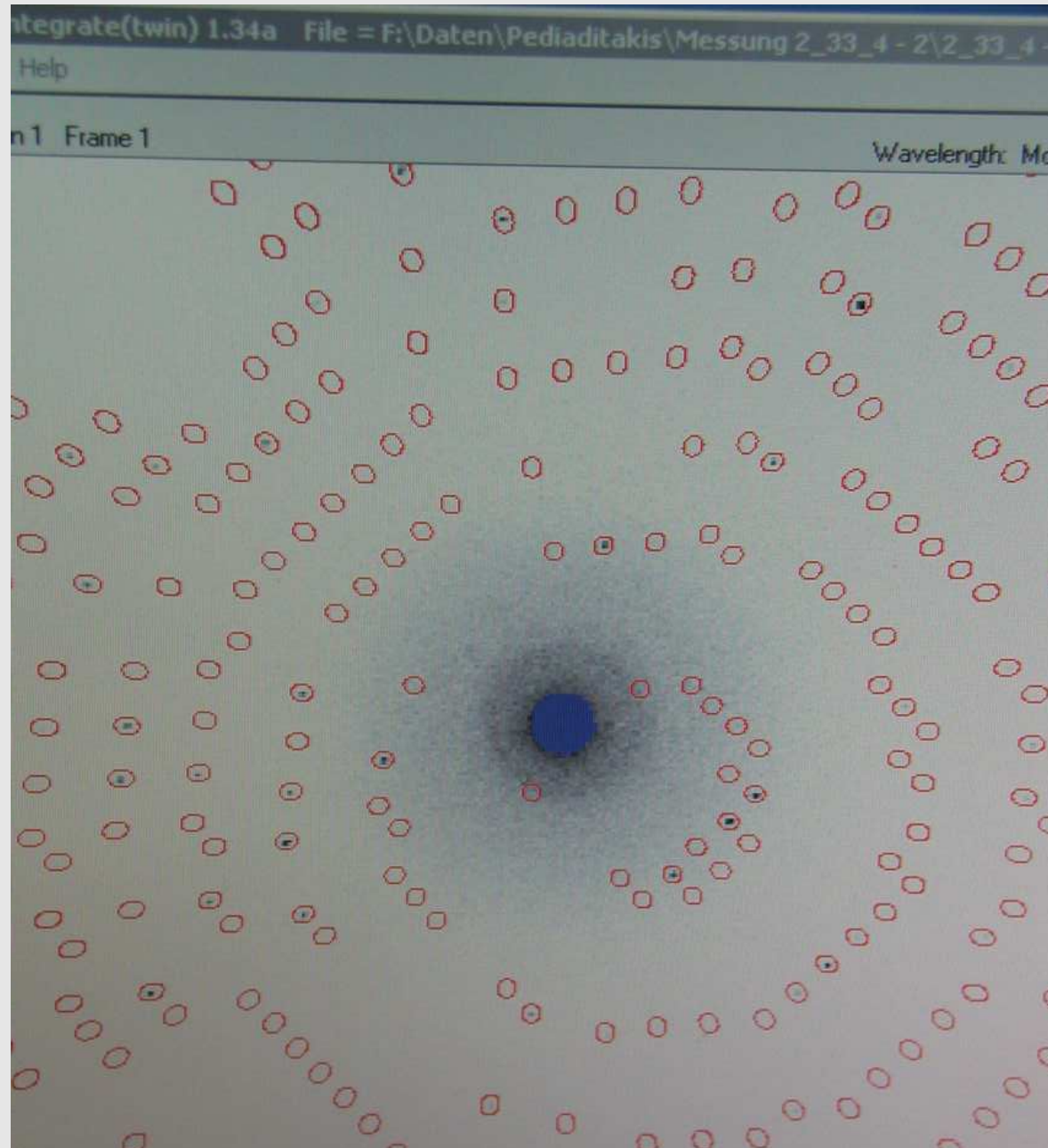
-0.116869 0.037989 0.088717

-0.158841 -0.223891 -0.000327

2. Integration und Datenreduktion

2.1. Integration

- Integration aller Reflexe auf allen Images (Integrationsellipsoide, Profile)



2.2. Datenreduktion

- Korrektur der Daten auf:
 - ◇ Meßzeit pro Platte
 - ◇ Lorentz-Faktor
 - ◇ Polarisations-Faktor
 - ◇ Absorption

- nach:

$$F_{hkl}^2 = I_{hkl} = I_{hkl}^{\text{roh}} LPA$$

- vgl. mit Pulver-Daten:

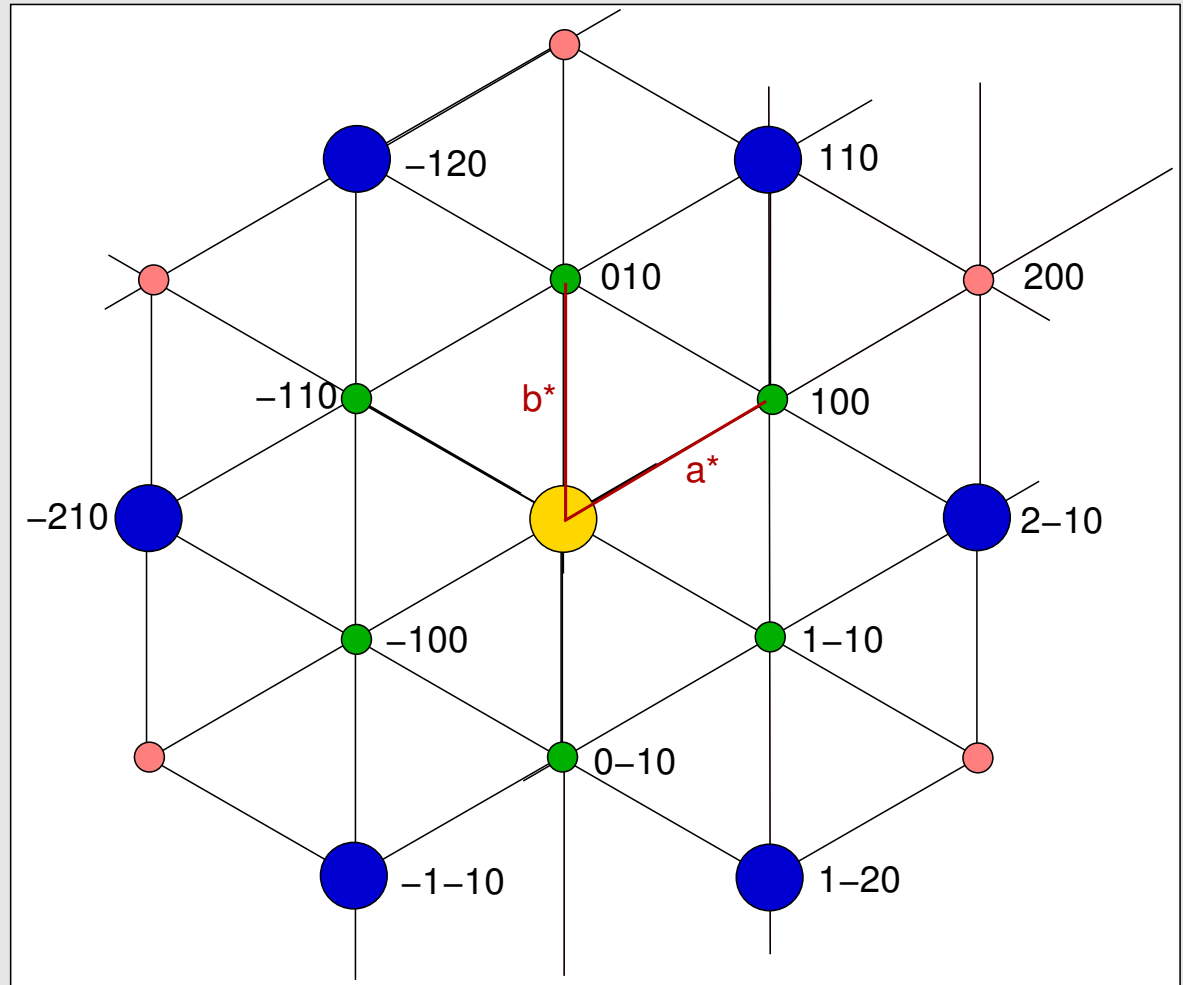
$$F_{hkl}^2 = I_{hkl} = I_{hkl}^{\text{roh}} LPAH_{hkl}$$

2.3. Ergebnis der Messung \mapsto hkl-Datei

z.B. für das unbekannte Beispiel einer binären Sr-In-Legierung

-1	0	0	127.67	7.74	0
-1	1	0	164.69	20.47	0
1	-1	0	150.86	19.70	0
0	1	0	141.06	15.97	0
-1	1	0	128.60	8.67	0
0	-1	0	116.54	15.66	0
1	-1	0	129.20	8.76	0
1	0	0	128.67	9.12	0
1	0	0	130.77	8.47	0
-1	0	0	125.69	9.19	0
1	-2	0	8378.33	19.27	0
-2	1	0	9999.99	17.43	0
-2	1	0	8797.08	16.48	0
2	-1	0	9471.04	19.29	0
2	-1	0	8080.88	14.42	0
-1	2	0	9086.26	29.30	0
1	1	0	8781.39	17.79	0
-1	2	0	7946.62	18.97	0
-1	-1	0	8867.95	18.65	0
2	0	0	117.59	6.31	0
0	2	0	114.25	9.80	0
-2	0	0	116.43	4.99	0

.....

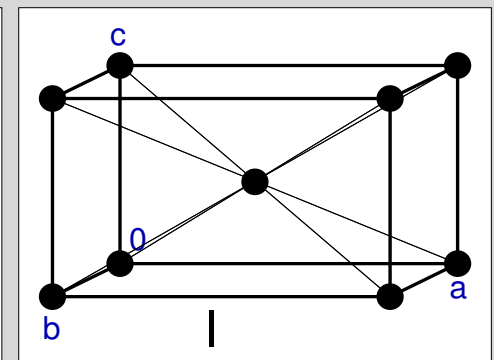
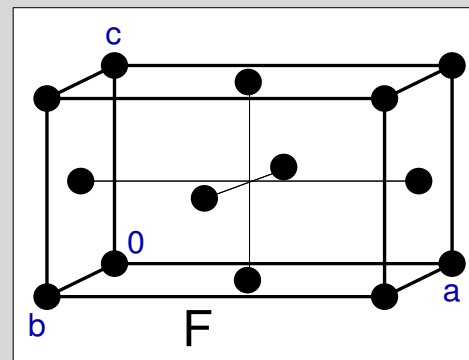
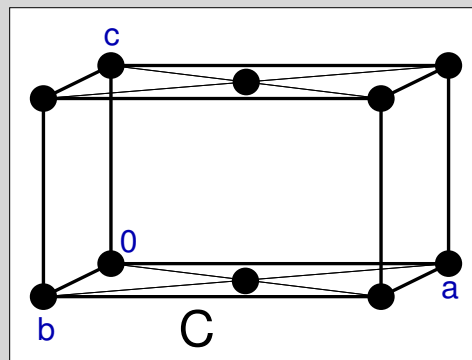
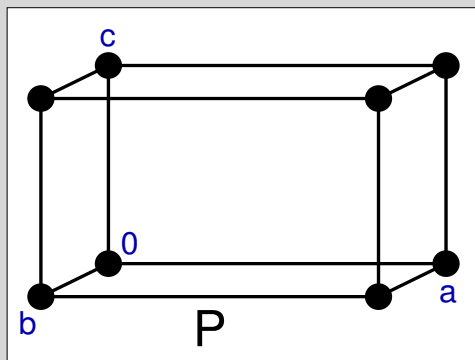


3. Raumgruppenbestimmung

3.1. Auslöschungsbedingungen I

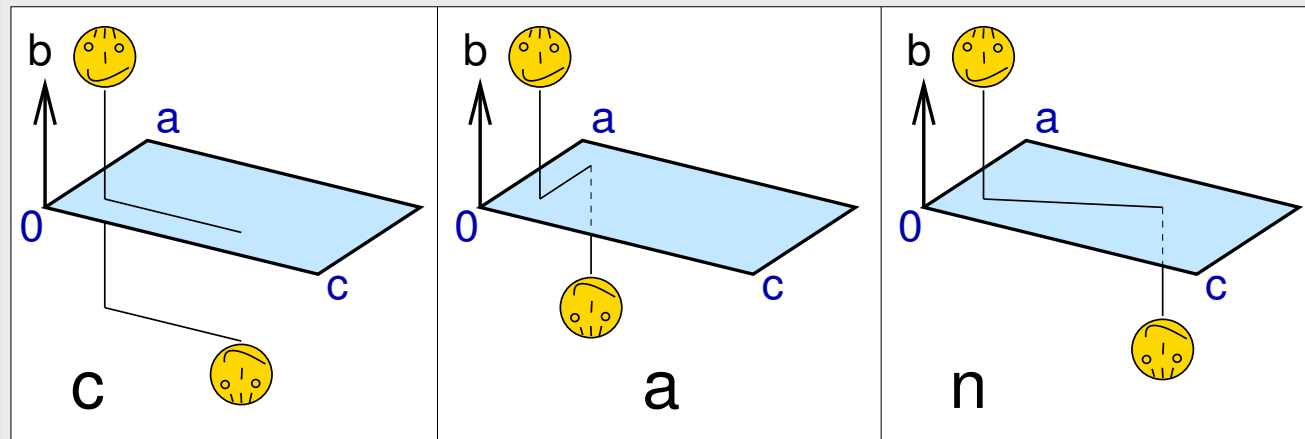
integrale Auslöschungsbedingungen \mapsto Gesamtzentrierung der Gitter

Symbol		zusätzliche Atompositionen	Bedingung für das Auftreten von Reflexen
P	primitiv	-	-
I	2 fach primitiv	$x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	$h+k+l=2n$
C	2 fach primitiv	$x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$	$h+k=2n$
F	4 fach primitiv	$x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$ $x + \frac{1}{2}, y, z + \frac{1}{2}$ $x, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	$h+k=2n$ $h+l=2n$ $k+l=2n$
R	3 fach primitiv	$x + \frac{1}{3}, y + \frac{2}{3}, z + \frac{2}{3}$ $x + \frac{2}{3}, y + \frac{1}{3}, z + \frac{1}{3}$	$-h+k+l=3n$



3.1. Auslöschungsbedingungen II

- alle weiteren Symmetrieelemente mit Translationskomponenten, d.h.
 - ◇ Gleitspiegelebenen (a, b, c, n, d)
 - ◇ Schraubenachsen (n_m , z.B. 2_1 , 3_1 usw.)
- erzeugen weitere Auslöschungen:
 - ◇ zonale Auslöschungsbedingungen für Gleitspiegelebenen
 - ◇ seriale Auslöschungsbedingungen für Schraubenachsen



3.2. Beispiel Sr_xIn_y

2448	hkl	-	Reflexe	19	h00	-	Reflexe
247	0kl	-	Reflexe	10	0k0	-	Reflexe
278	h0l	-	Reflexe	30	00l	-	Reflexe
187	hk0	-	Reflexe	154	hhl	-	Reflexe

Interferenzbedingung		verletzt staerker als					Beugungs-	
		0sig	2sig	4sig	6sig	8sig	symbol	
Reflexe	nur vorh. f.							
hkl	$h+k+l=2n$	1190	1044	962	891	835	I	- - -
	$h+l=2n$	1172	1032	953	884	831	B	- - -
	$h+k=2n$	1166	1027	951	896	844	C	- - - F
	$h+l=2n$	1168	1023	946	882	821	A	- - -
0kl	$k+l=2n$	120	102	94	91	88	-	n - -
	$k=2n$	121	103	95	90	85	-	b - -
	$l=2n$	113	91	89	85	81	-	c - -
....								
hhl	$l=2n$	62	13	4	1	0	-	- - - c
h00	$h=2n$	11	11	9	8	8	-	21- -
	$h=4n$	15	15	13	12	12	-	41- -
....								
00l	$l=2n$	12	1	0	0	0	-	- - - 21
	$l=4n$	21	10	9	9	9	-	- - - 41

3.3. Beugungssymbol, Raumgruppen, Laueklasse

- Sammlung aller aus den Auslöschungsbedingungen folgenden Symmetrieelemente
- für das Beispiel:

$P 6_3 _ _ c$

- Bestimmung der Laueklasse (Mittelung über symmetrie-äquivalente Daten $\mapsto R_{int}$)
- mögliche Raumgruppen, hier $P6_3/mmc$ und $P6_3mc$

4. Etwas Mathematik

4.1. Das Phasenproblem

Basics:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (1)$$

bzw. in Vektorform:

$$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(\vec{h}\vec{x}_j)} \quad (2)$$

mit

- $F_{\vec{h}}$: Strukturfaktor
- $j = 1 \dots N$: Atome in der Elementarzelle
- f_j : Atomformfaktoren = $f(\text{Gesamtelektronenzahl des Atoms}, \lambda, \Theta)$
- e^{\dots} = Phase \mapsto Strukturinformation \vec{x}_j (relative Anordnung der Streuzentren zueinander)

alternativ zu (2) als Integral über das Volumen der Elementarzelle:

$$F_{\vec{h}} = \int_{\text{VEZ}} \rho_{\vec{x}} e^{2\pi i\vec{h}\vec{x}} dV \quad (3)$$

Phasenproblem:

- $F_{\vec{h}}$ nicht messbar, sondern nur Reflex-Intensitäten $I_{\vec{h}} = F_{\vec{h}}^2$
- \mapsto Phaseninformation (bei zentrosymmetrischen Strukturen Vorzeicheninformation) geht verloren

4.2. Prinzip der Fouriertransformation

eindimensional: (Mathe I/II):

- periodische Funktion $f(x)$ (Periode L) \mapsto als Fourier-Reihe entwickelt:

$$f(x) = \sum_n A_n e^{2\pi i \frac{nx}{L}} \quad (4 \text{ a})$$

- mit Fourier-Koeffizienten:

$$A_n = \frac{1}{L} \int f(x) e^{-2\pi i \frac{nx}{L}} dx \quad (3 \text{ a})$$

Übertragung:

- Strukturfaktor F \mapsto periodische Funktion der Elektronendichte $\rho_{\vec{x}}$:

$$F_{\vec{h}} = \int \rho_{\vec{x}} e^{2\pi i \vec{h}\vec{x}} dV \quad (3)$$

- Vergleich mit Prinzip der Fourier-Synthese

- ◇ $F_{\vec{h}}$ sind die Fourierkoeffizienten der periodischen Funktion $\rho_{\vec{x}}$: $\rho_{\vec{x}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} F_{\vec{h}} e^{-2\pi i \vec{h}\vec{x}} \quad (4)$
- ◇ Elektronendichte = Fourierreihe der F-Werte
- ◇ F-Werte = Fouriertransformierte der Elektronendichte

Anwendung:

- für bekannte F \mapsto Elektronendichtekarte mit (4) berechenbar
- \mapsto Basis jeder Strukturverfeinerung

4.3. Übersicht: realer – reziproker Raum

Raum	reziprok	real
Ort (Koord.)	$\vec{h} = h, k, l$	$\vec{x} = x, y, z$
Amplitude	Strukturfaktor F	Elektronendichte ρ
	$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(\vec{h}\vec{x}_j)} \quad (2)$ $F_{\vec{h}} = \int \rho_{\vec{x}} e^{2\pi i\vec{h}\vec{x}} dV \quad (3)$	$\rho_{\vec{x}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} F_{\vec{h}} e^{-2\pi i\vec{h}\vec{x}} \quad (4)$
Symmetrie	11 Laueklassen 81 Beugungssymbole aus F^2 <u>keine</u> Translationssymmetrie	32 Punktgruppen 230 Raumgruppen translationssymmetrisch

5. Strukturlösung

5.1. Patterson-Methode

- älteste Methode, auch ohne Rechner verwendbar
- Idee
 - ◇ analog (4) für ρ_x :

$$\rho_{\vec{x}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} F_{\vec{h}} e^{-2\pi i \vec{h} \vec{x}} \quad (4)$$

werden statt F einfach F^2 (Messung!) eingesetzt \mapsto neue Funktion (Patterson-Funktion) (mit Ortskoordinaten $u, v, w = \vec{u}$):

$$P_{\vec{u}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} F_{\vec{h}}^2 e^{-2\pi i \vec{h} \vec{u}} \quad (5)$$

- ◇ durch Einsetzen von (3)

$$F_{\vec{h}} = \int \rho_{\vec{x}} e^{2\pi i \vec{h} \vec{x}} dV \quad (3)$$

für F in (5) folgt für $P_{\vec{u}}$:

$$P_{\vec{u}} = \frac{1}{V} \int_V \rho_{\vec{x}} \rho_{\vec{x} + \vec{u}} dV \quad (6)$$

- ◇ $\mapsto P_{\vec{u}}$ ist Amplitude in einem Vektorraum \vec{u} (Patterson-Raum)

5.1. Übersicht: realer – reziproker – Patterson-Raum

Raum	reziprok	real	Vektor
Ort (Koord.)	$\vec{h} = h,k,l$	$\vec{x} = x, y, z$	$\vec{u} = u,v,w; u = x_1 - x_2 \dots$
Amplitude	Strukturfaktor F	Elektronendichte ρ	Pattersonfunktion P
	$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(\vec{h}\vec{x}_j)} \quad (2)$ $F_{\vec{h}} = \int \rho_{\vec{x}} e^{2\pi i\vec{h}\vec{x}} dV \quad (3)$	$\rho_{\vec{x}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} F_{\vec{h}} e^{-2\pi i\vec{h}\vec{x}} \quad (4)$	$P_{\vec{u}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} F_{\vec{h}}^2 e^{-2\pi i\vec{h}\vec{u}} \quad (5)$ $P_{\vec{u}} = \frac{1}{V} \int_V \rho_{\vec{x}} \rho_{\vec{x}+\vec{u}} dV \quad (6)$
Symmetrie	11 Laueklassen 81 Beugungssymbole aus F^2 <u>keine</u> Translationssymmetrie	32 Punktgruppen 230 Raumgruppen translationssymmetrisch	24 Pattersongruppen Harker-Geraden; Harker-Schnitte <u>keine</u> Translationssymmetrie

5.1. Patterson-Funktion: Anwendung

- anschaulich:
 - ◇ Patterson-Maxima an den Orten \vec{u} , wo Kombinationsvektoren 2-er Atome liegen (Vektorraum!)
 - ◇ d.h. erkennbar werden Abstände vom jeweiligen Atom aus gesehen
 - ◇ in vielen Programmen implementiert (z.B. SHELXS-97: PATT)
- Nachteile:
 - ◇ sehr breites Maximum bei $P_{0,0,0}$
 - ◇ Maxima hängen immer von zwei atomaren Elektronendichten ab
 - ◇ Maxima sind breiter als bei der Fouriersynthese der F-Werte (Elektronendichtekarten)
 - ◇ sehr viele Peaks, da die Maxima bei Interkombinationsvektoren liegen
- daher i.A. nur geeignet für
 - ◇ Schweratomstrukturen (z.B. Metallkomplexe) (1 Vektor dominiert P_u)
 - ◇ aber: bei Schweratom-Ersatz auch für Proteine

5.1. Beispiel: SHELXS-97-Input

```
TITL  Sr - In
CELL  0.71070   5.009   5.009   8.036   90.0   90.0  120.0
ZERR  2         0.0020  0.0020  0.0040   0.0   0.0   0.0
      P 63/M M C,NR.194*CB*
LATT  1
SYMM  -Y,      X-Y,  Z
SYMM  Y-X,    -X,    Z
      . . . . .
SYMM  X-Y,    -Y,    .5+Z
SFAC  SR IN
UNIT  4 4
OMIT  2
PATT
FMAP  10
HKLF  4 1
```

5.1. Beispiel: SHELXS-97-Output (Auszug I)

Super-sharp Patterson for SrIn

Maximum = 999.10, minimum = -69.32 highest memory used = 9320 / 3956

0.1 seconds CPU time

Rms Patterson density excluding points close to the origin or an equivalent lattice point is 34.45

	X	Y	Z	Weight	Peak	Sigma	Length
1	0.0000	0.0000	0.0000	24.	999.	29.00	0.00
2	0.0000	0.0000	0.4092	12.	347.	10.07	3.29
3	0.6667	0.3333	0.5000	12.	343.	9.97	4.95
4	0.6667	0.3333	0.2076	6.	253.	7.34	3.34
5	0.6667	0.3333	0.2945	6.	224.	6.49	3.74
6	0.6667	0.3333	0.0870	6.	150.	4.35	2.98
7	0.5000	0.0000	1.0000	8.	48.	1.41	2.50
8	0.5000	0.0000	0.5000	8.	47.	1.36	4.73
9	0.9364	0.1840	0.0000	2.	42.	1.21	1.12

vgl.: eine In-Atomposition (s.u.): 2/3, 1/3, 0.4569

5.1. Beispiel: SHELXS-97-Output (Auszug II)

Patterson vector superposition minimum function for Sr - In

Patt. sup. on vector 1 0.6667 0.3333 0.2076 Height 253. Length 3.34

Maximum = 217.13, minimum = -123.52 highest memory used = 12281 / 7798

58 Superposition peaks employed, maximum height 49.5 and minimum height

Heavy-Atom Location for SrIn

109 reflections used for structure factor sums

Solution 1 CFOM = 81.78 PATFOM = 99.9 Corr. Coeff. = 90.5 SYMFOM =

Shift to be added to superposition coordinates: 0.3326 1.1656 0.3485

Name	At.No.	x	y	z	s.o.f.	Minimum distances/PATSMF (self first)		
IN1	52.4	0.6667	0.3333	0.4569	0.1667	2.97		
						160.2		
IN2	48.1	1.0000	0.0000	0.2500	0.0833	4.02	3.34	
						169.6	247.6	
SR3	13.3	0.6667	0.3333	0.6546	0.1667	1.53	1.59	2.99
						0.0	64.3	0.0

5.2. Direkte Methoden: Prinzip

- Brute force-Methode zur Phasenbestimmung
- Idee/Grundprinzipien
 - ◇ $\rho_{\vec{x}}$ darf an keinem Ort \vec{x} negativ sein ($\rho_{\vec{x}} > 0$)
 - ◇ $\rho_{\vec{x}}$ ist an den Atompositionen konzentriert
- \mapsto Reflexstatistiken
 - ◇ Harker-Kasper-Ungleichungen (1948)
 - ◇ Sayre-Gleichung (1952) (Triplet-Beziehung, TPR)
$$s(\vec{h}_1)s(\vec{h}_2)s(\vec{h}_1 + \vec{h}_2) \approx 1$$

mit:

 - s: Vorzeichen
 - \approx ist mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit (abhängig vom F-Wert)
 - ◇ Quartett-Beziehungen,
- statistische Aussagen zu Beziehung zwischen den Vorzeichen von mindestens 3 Reflexen
- bei nichtzentrosymmetrischen Strukturen komplizierter

5.2. Direkte Methoden: Anwendung (Programm-Prinzip)

1. geschickte Wahl starker Reflexe (große E-Werte)
2. zufällige Wahl von Phasen/Vorzeichen für diese Reflexe
3. Test auf Konsistenz mit den statistischen Aussagen (TPR usw.) \mapsto z.B. CFOM
4. \mapsto schlechte Übereinstimmung \mapsto 2
5. \mapsto gute Übereinstimmung \mapsto Berechnung der Phasen aller Reflexe aus den TPRs usw.
6. Fouriersynthese der E-Werte \mapsto Elektronendichte-Karten
7. Zuordnung der Maxima der Elektronendichte zu Atomen

5.2. Direkte Methoden: Beispiel mit SHELXS-97: Input

```
TITL  SrIn
CELL  0.71070   5.009   5.009   8.036   90.0   90.0  120.0
ZERR  2          0.0020  0.0020  0.0040   0.0   0.0   0.0
      P 63/M M C,NR.194*CB*
LATT  1
SYMM  -Y,      X-Y,  Z
      . . . . .
SYMM  X-Y,  -Y,   .5+Z
SFAC  SR  IN
UNIT  2  4
OMIT  2
TREF
FMAP  10
HKLF  4  1
```

5.2. Beispiel: SHELXS-97-Output (Auszug I)

SUMMARY OF PARAMETERS FOR SrIn

```
ESEL Emin 1.200 Emax 5.000 DelU 0.005 renorm 0.700 axis 0
OMIT s 2.00 2theta(lim) 180.0
INIT nn 7 nf 16 s+ 0.800 s- 0.200 wr 0.200
PHAN steps 10 cool 0.900 Boltz 0.400 ns 24 mtp 40 mnqr 10
TREF np 256. nE 24 kapscal 0.900 ntan 2 wn -0.950
FMAP code 10
PLAN npeaks -5 del1 0.500 del2 1.500
MORE verbosity 1
TIME t 9999999.
```

19 Reflections and 95. unique TPR for phase annealing

19 Phases refined using 95. unique TPR

19 Reflections and 95. unique TPR for R(alpha)

0 Unique negative quartets found, 0 used for phase refinement

ONE-PHASE SEMINVARIANTS

h	k	l	E	P+	Phi
-2	4	0	1.865	1.00	
0	2	2	1.656	0.32	
0	4	2	1.693	0.25	
-2	4	4	1.663	0.86	

Expected value of Sigma-1 = 0.837

5.2. Beispiel: SHELXS-97-Output (Auszug II)

Following phases held constant with unit weights for the initial 4 weighted tangent cycles (before phase annealing):

h	k	l	E	Phase/Comment
-1	2	0	1.604	random phase
-2	4	0	1.865	0 sigma-1 = 0.997
.....				
-2	4	4	1.663	0 sigma-1 = 0.859

All other phases random with initial weights of 0.200 replaced by $0.2 \cdot \alpha$ (or 1 if less) during first 4 cycles - unit weights for all phases thereafter
128 Parallel refinements, highest memory = 414 / 5520

Try	Ralpha	Nqual	Sigma-1	M(abs)	CFOM	Seminvariants
1420309.	0.756	0.000	0.623	0.573	0.756	++++
597829.	0.035	0.000	1.000	1.230	0.035	+---+
.....						
1702605.	0.035	0.000	1.000	1.230	0.035	+---+

CFOM Range	Frequency
0.000 - 0.020	0
0.020 - 0.040	232
0.040 - 0.060	0
.....	
0.140 - 0.160	0
0.600 - 0.999	24

5.2. Beispiel: SHELXS-97-Output (Auszug III)

E-Fourier for SrIn
Maximum = 646.79, minimum = -152.38 highest memory used = 8680 / 1741

Heavy-atom assignments:

	x	y	z	s.o.f.	Height
IN1	0.6667	0.3333	0.0456	0.1667	646.8

Peak list optimization

RE = 0.290 for 1 surviving atoms and 41 E-values Highest memory used =

E-Fourier for SrIn
Maximum = 634.84, minimum = -153.68 highest memory used = 8696 / 1741

Peak list optimization

RE = 0.134 for 2 surviving atoms and 41 E-values Highest memory used =

.....

E-Fourier for SrIn
Maximum = 600.29, minimum = -141.74 highest memory used = 8720 / 1741

IN1	0.	0.6667	0.3333	0.0456	0.167	3.14	0 1	3.326				
							0 2	3.326	120.8			
							0 3	2.342	49.0	87.9		
							0 4	2.605	30.2	145.1	77.0	
							0 5	1.866	74.4	87.4	108.2	
							1 IN1	2.983	164.6	43.8	121.2	

.....

1	487.	1.0000	0.0000	0.2500	0.083	4.12	0 IN1	3.326				
							0 3	2.514	44.6			
							0 4	1.685	50.6	82.2		

5.2. Direkte Methoden: Vor/Nachteile

Vorteile:

- gute Chance für die meisten Strukturen mit gleichen Streuern (reine Organik, Intermetallisches)
- bei Anwendung von Quartetts recht robust (z.B. bzgl. Symmetriefehlern)
- heute die am meisten verwendete Methode bei Standard-Strukturanalysen
- in SHELXS-97 umfassend implementiert (Quartett-Beziehung, Phase-Annealing usw.)

Nachteile:

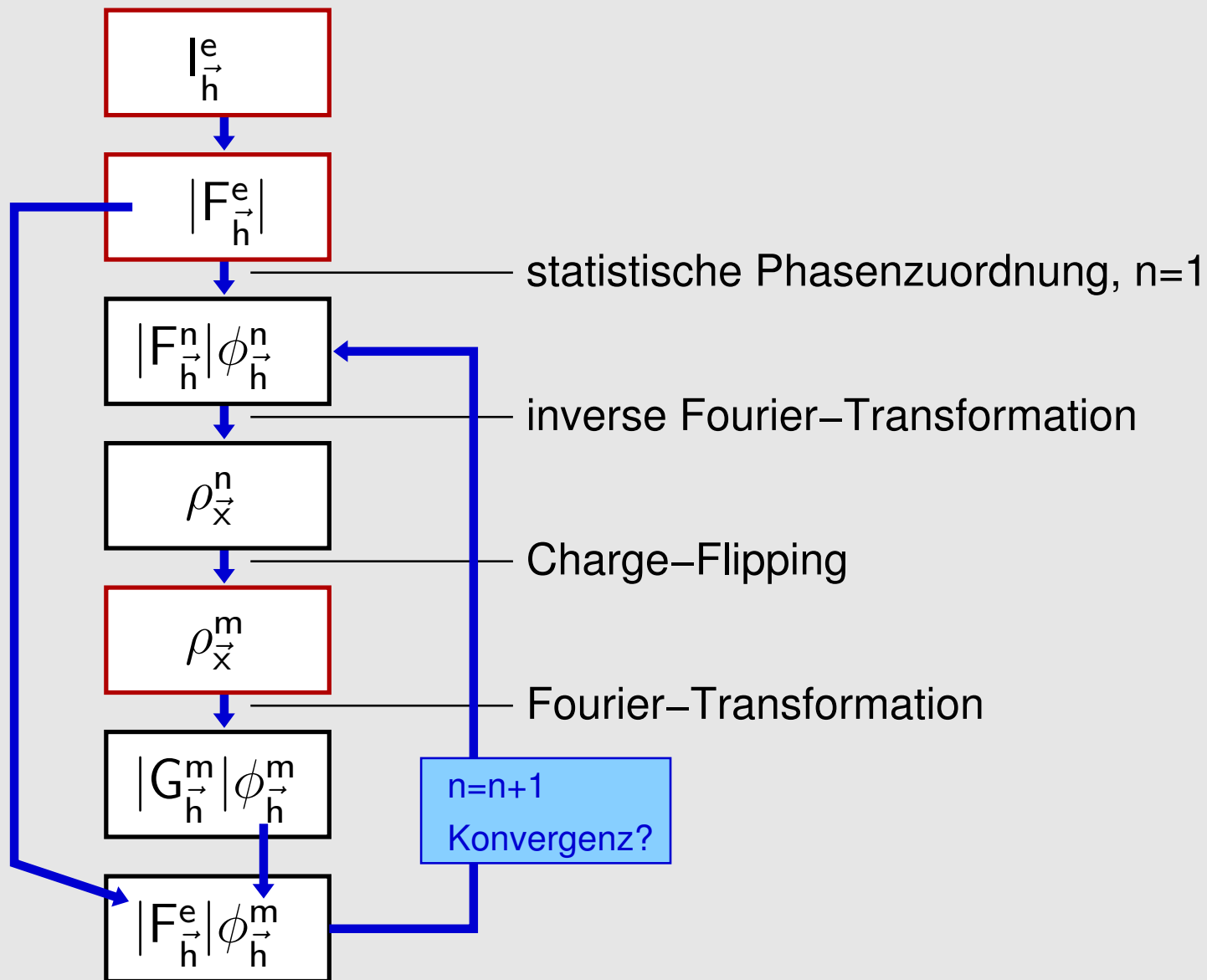
- Probleme mit zentrosymmetrischen Strukturen (wie auch bei Patterson)
- Lösung von Strukturen
 - ◇ mit mehr als 3 Dimensionen (modulierte Strukturen),
 - ◇ mit extremer dynamischer Fehlordnung von Schweratomen,
 - ◇ aus Pulvern,
 - ◇ von Quasikristallen

nicht möglich

5.3. Charge-Flipping: Idee und Algorithmus

- G. Oszlanyi, A. Sütő (2004)
- Ansatz/Idee
 - ◇ die Elektronendichte darf an keinem Ort \vec{x} negativ sein ($\rho_{\vec{x}} > 0$)
- Algorithmus
 1. Start: statistische Phasenzuordnung $\phi_{\vec{h}}^n$ zu allen beobachteten Reflexen \vec{h} (alle anderen Reflexe: $\phi^n=0$; $\phi_{\vec{0}}^n$ kritisch!)
 2. $\rho_{\vec{x}}^n$ mittels inverser Fourier-Transformation (Gl. 4) berechnen (in einem Volumen-Grid von $N_1 \times N_2 \times N_3$ Pixeln)
 3. negative Dichten $\rho_{\vec{x}}^n$ durch positive gleicher Höhe austauschen \mapsto Charge-Flipping \mapsto modifizierte Dichte ($\rho_{\vec{x}}^m$)
 4. aus dieser modifizierten Dichte $\rho_{\vec{x}}^m$ mittels Fourier-Transformation (Gl. 3) temporäre Strukturfaktoren $G_{\vec{h}}^m$ berechnen
 5. durch Kombination der experimentellen Amplituden mit den Phasen von $G_{\vec{h}}^m$ die neuen Strukturfaktoren F^{n+1} für den nächsten Zyklus ermitteln (alle nicht gemessenen Reflexe: $\phi = 0$)
 6. GOTO 2 (Wiederholung der Schritte 2-5 bis zur Konvergenz)

5.3. Charge-Flipping: Flowchart



6. Strukturverfeinerung

6.1. Verfeinerung der Atomparameter (Least-Squares-Verfahren)

- Lageparameter \vec{x}_j gegen beobachtete Strukturformfaktoren $F_{\vec{h}}$ per L.S. verfeinerbar:

$$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(\vec{h}\vec{x}_j)} \quad (2)$$

- Fourier-Karten \mapsto Elektronendichten

- ◇ $F_{\vec{h}}$ sind die Fourierkoeffizienten der periodischen Funktion $\rho_{\vec{x}}$:

$$\rho_{\vec{x}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} F_{\vec{h}} e^{-2\pi i\vec{h}\vec{x}} \quad (4)$$

- Differenz-Fourier-Karten \mapsto Restelektronendichten (weitere Atome?)

- ◇ $F_{\vec{h}}^{\text{obs}} - F_{\vec{h}}^{\text{calc}}$ sind Fourierkoeffizienten der periodischen Funktion $\Delta\rho_{\vec{x}}$:

$$\Delta\rho_{\vec{x}} = \rho_{\vec{x}}^{\text{obs}} - \rho_{\vec{x}}^{\text{calc}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} (F_{\vec{h}}^{\text{obs}} - F_{\vec{h}}^{\text{calc}}) e^{-2\pi i\vec{h}\vec{x}} \quad (4 d)$$

6.2. Beispiel-Input (Programm SHELXL-97)

```
TITL SrIn                P63/mmc
CELL  0.71070    5.009    5.009    8.036    90.00    90.0    120.00
ZERR  2          0.0020    0.0020    0.0040    0.000    0.0      0.000
LATT   1
SYMM      X - Y ,          X ,          0.50000 + Z
SYMM      - Y ,          X - Y ,          Z
SYMM      - X ,          - Y ,          0.50000 + Z
SYMM     - X + Y ,          - X ,          Z
SYMM      Y ,          - X + Y ,          0.50000 + Z
SYMM      - Y ,          - X ,          0.50000 - Z
SYMM      X - Y ,          - Y ,          - Z
SYMM      X ,          X - Y ,          0.50000 - Z
SYMM      Y ,          X ,          - Z
SYMM     - X + Y ,          Y ,          0.50000 - Z
SYMM      - X ,          - X + Y ,          - Z
SFAC SR IN
UNIT   2   4
L.S.  10
ACTA
FVAR      0.1
IN1   2   0.666667    0.333333    0.045645    10.16667    0.01000
SR1   1   0.000000    0.000000    0.250000    10.08330    0.01000
HKLF  4  1
END
```


6.3. Beispiel-Output (Programm SHELXL-97)

```
...
V =          174.61      F(000) =          272.0      Mu =  28.02 mm-1      Cell Wt =
...
  h   k   l      Fo^2      Sigma      Why rejected
-1   2   1      28.35      6.28      observed but should be systematically abs
....
-2   4   3      21.40      4.31      observed but should be systematically abs

    2448 Reflections read, of which    210 rejected
-6 =< h =<  6,      -6 =< k =<  6,      -10 =< l =<  9,      Max. 2-theta =    57.66
....
Inconsistent equivalents etc.

  h   k   l      Fo^2      Sigma(Fo^2)  N  Esd of mean(Fo^2)
-1   2   0      8818.58      6.07      9   167.33
  0   3   0      4758.56      3.83      9   121.31
....
-1   2  10      614.42      1.99     15   14.95

    49 Inconsistent equivalents
   109 Unique reflections, of which    0 suppressed

R(int) = 0.0863      R(sigma) = 0.0227      Friedel opposites merged
```

6.3. Beispiel-Output (Programm SHELXL-97)

Least-squares cycle 10 Maximum vector length = 511 Memory required =

wR2 = 0.2099 before cycle 10 for 109 data and 4 / 4 parameters

GooF = S = 1.967; Restrained GooF = 1.967 for 0 restraints

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U
------	---	---	---	-----	-----	-----	---

In1	0.66667	0.33333	0.04531	0.16667	0.02225		
-----	---------	---------	---------	---------	---------	--	--

0.00189	0.00000	0.00000	0.00024	0.00000	0.00105		
---------	---------	---------	---------	---------	---------	--	--

Sr1	0.00000	0.00000	0.25000	0.08330	0.02314		
-----	---------	---------	---------	---------	---------	--	--

0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00115		
---------	---------	---------	---------	---------	---------	--	--

Final Structure Factor Calculation for SrIn P63/mmc

Total number of l.s. parameters = 4 Maximum vector length = 511 M

wR2 = 0.2099 before cycle 11 for 109 data and 0 / 4 parameters

R1 = 0.0531 for 104 $F_o > 4\text{sig}(F_o)$ and 0.0550 for all 109 data

6.3. Beispiel-Output (Programm SHELXL-97)

Bond lengths and angles

In1 - Distance Angles

In1_\$4 2.9822 (0.0015)

In1_\$6 2.9822 (0.0015) 114.24 (0.06)

In1_\$5 2.9822 (0.0015) 114.24 (0.06) 114.24 (0.06)

In1_\$12 3.2898 (0.0041) 104.13 (0.07) 104.13 (0.07) 104.13 (0.07)

Sr1_\$13 3.3270 (0.0014) 72.50 (0.03) 72.50 (0.03) 164.50 (0.10) 60.37 (0.03)

.....

Electron density synthesis with coefficients Fo-Fc

Highest peak 1.25 at 0.6667 0.3333 0.1080 [0.50 A from IN1]

Deepest hole -3.81 at 0.6667 0.3333 0.0401 [0.04 A from IN1]

Mean = -0.01, Rms deviation from mean = 0.49 e/A³, Highest memory used

Fourier peaks appended to .res file

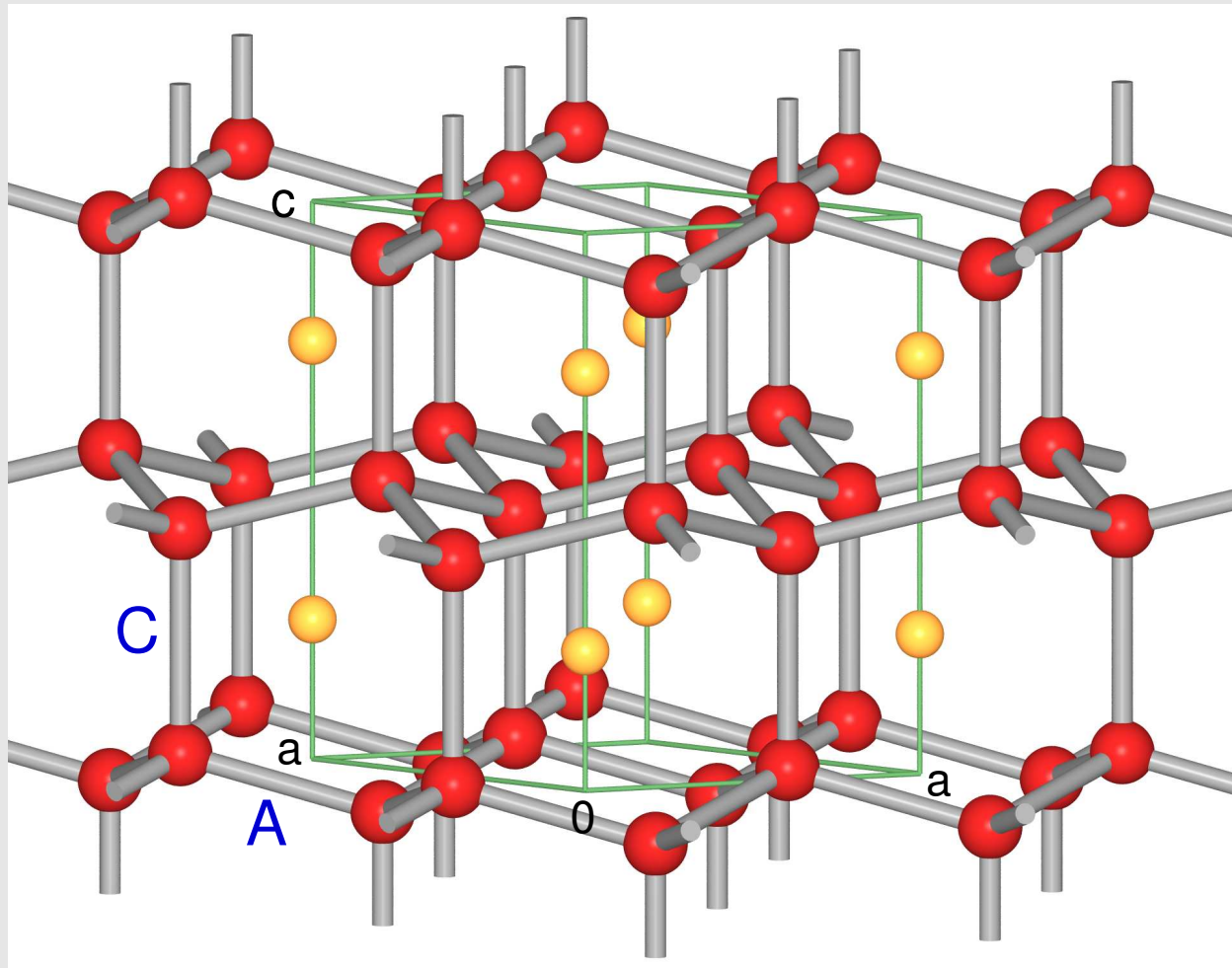
		x	y	z	sof	U	Peak	Distances to nearest			
Q1	1	0.8009	0.6019	0.1047	0.50000	0.05	0.79	1.26	IN1	2.08	SR1
Q2	1	0.5368	0.0735	0.1205	0.50000	0.05	0.78	1.28	IN1	2.21	IN1
Q3	1	0.5916	0.1832	0.1908	0.50000	0.05	0.75	1.34	IN1	2.22	IN1

7. Ergebnisse

Ergebnisse I

- Kristallographische Daten
 - ◇ Gitterkonstanten, Raumgruppe
 - ◇ Koordinaten aller Atome
 - ◇ 'Temperaturfaktoren' (Schwingungs-Ellipsoide; Informationen über die Bewegung der Atome um ihre Gleichgewichtslage)
 - ◇ Gütefaktoren für die Strukturbestimmung (R-Werte)
- in Files mit diversen Formaten
 - ◇ SHELX (s.o., für die entsprechenden Programmsysteme als Input brauchbar)
 - ◇ CIF (Crystal Information File; Standard der IUCr, etwas kryptisch)
 - ◇ PDB (Protein Database, für die PDB-Datenbank)
 - ◇ FDAT (für die Cambridge Crystallographic Database, CCDC)
 - ◇ CRYSTIN (für die ICSD, Inorganic Crystal Structure Database)
 - ◇ ...
- berechenbar hieraus:
 - ◇ Koordinationszahlen
 - ◇ Atomabstände
 - ◇ Bindungswinkel
 - ◇ Torsionswinkel
 - ◇ Beste Ebenen
 - ◇ ...
- div. Abbildungen der Molekül- bzw. der gesamten Kristallstrukturen

Ergebnisse II



Literatur, Programme, Datenbanken

- Literatur
 - ◇ W. Massa: Einführung in die Kristallstrukturanalyse, Teubner.
 - ◇ Giacovazzo et al. (ed.): Fundamentals of Crystallography, Oxford.
- Programme
 - ◇ Messungen und Datenreduktion: jeweils Hersteller-eigene Programme
 - ◇ Strukturlösung: SHELXS-97 (G. Sheldrick, Göttingen)
 - ◇ Strukturverfeinerung: SHELXL-97 (G. Sheldrick, Göttingen)
 - ◇ viele Auswertetools, Zeichenprogramme usw. (s.a. Links auf Web-Seite)
- Datenbanken
 - ◇ ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) (Anorganik ohne Intermetallische Phasen) (teuer)
 - ◇ Pearsons Crystal Data (Intermetallische Phasen + sonstige Anorganik) (sehr teuer)
 - ◇ Pauling-File (Intermetallische Phasen) (frei nach Registrierung)
 - ◇ CSD (Cambridge Crystallographic Database) (Organik, Metallorganik) (teuer)
 - ◇ PDB (Protein Database) (frei im WEB)