

## 10. Einkristallstrukturbestimmung



'Grundlagen der Röntgenbeugung', SS 24, Caroline Röhr

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

- ① Datensammlung
  - Diffraktometer
  - Typische Images
  - Indizierung
  - Meßstrategien und -parameter
- ② Datenreduktion
  - Erfassung integraler Intensitäten
  - LORENTZ-Korrektur
  - Polarisations-Korrektur
  - Absorptionskorrektur
- ③ Symmetrie im realen/reziproken Raum
  - Nicht-*I*-gewichtetes reziprokes Gitter
  - FRIEDEL'sches Gesetz
  - LAUE-Klassen, absolute Strukturen
  - Systematische Auslöschungen
- ④ Etwas Mathematik
- ⑤ Strukturlösung
  - PATTERSON-Methode
  - Direkte Methoden
  - Charge-Flipping
- ⑥ Strukturverfeinerung
- ⑦ Ergebnisse
- ⑧ Literatur, Programme, Datenbanken

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

- 1 Datensammlung
  - Diffraktometer
  - Typische Images
  - Indizierung
  - Meßstrategien und -parameter
- 2 Datenreduktion
  - Erfassung integraler Intensitäten
  - LORENTZ-Korrektur
  - Polarisations-Korrektur
  - Absorptionskorrektur
- 3 Symmetrie im realen/reziproken Raum
  - Nicht-*I*-gewichtetes reziprokes Gitter
  - FRIEDEL'sches Gesetz
  - LAUE-Klassen, absolute Strukturen
  - Systematische Auslöschungen
- 4 Etwas Mathematik
- 5 Strukturlösung
  - PATTERSON-Methode
  - Direkte Methoden
  - Charge-Flipping
- 6 Strukturverfeinerung
- 7 Ergebnisse
- 8 Literatur, Programme, Datenbanken

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

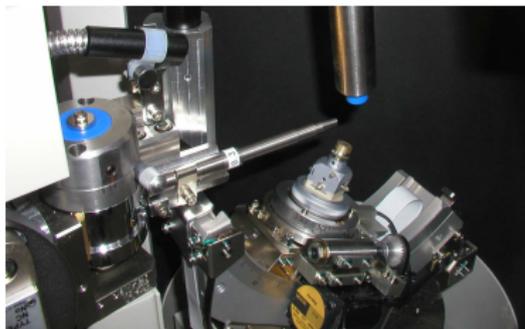
Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Beispiel I: Rigaku Spider



- ▶ Dreiachsen-Goniometer ( $\phi$ ,  $\chi$ ,  $\omega$ )
- ▶ gebogene  $\theta$ - und  $d$ -feste Image-Plate

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

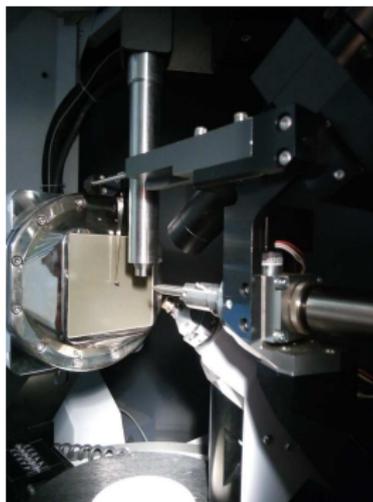
Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

## Beispiel II: Bruker APEX Quasar CCD



- ▶ Zweiachsen-Goniometer ( $\phi, \omega, \chi = 54.7^\circ$ )
- ▶ in  $\theta$  beweglicher CCD-Detektor

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

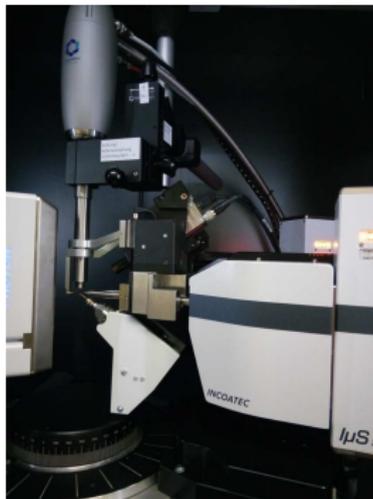
Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

## Beispiel III: Bruker Venture mit Photon-HL-Detektor



- ▶ Zweiachsen-Goniometer ( $\phi, \omega, \chi = 54.7^\circ$ )
- ▶ in  $\theta$  beweglicher Halbleiter-Detektor
- ▶ 2 Incoatec Micro-Source Quellen (Cu/Mo-Strahlung)

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

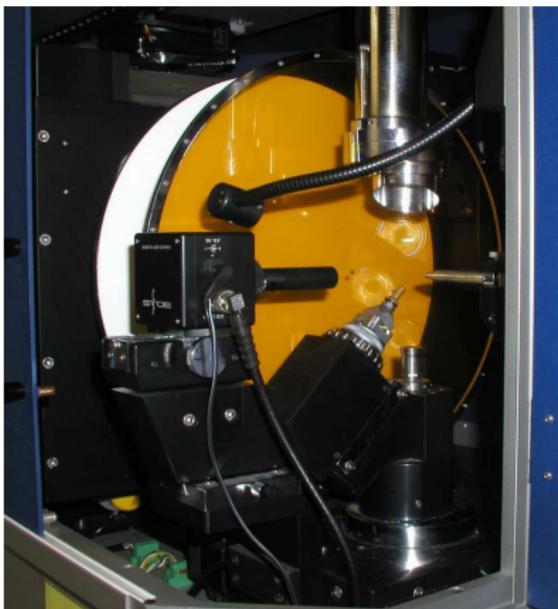
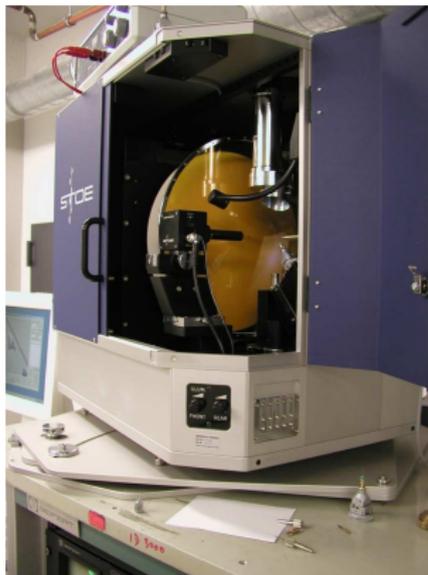
Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

## Beispiel IV: Stoe-IPDS-II



- ▶ Zweiachsen-Goniometer ( $\phi$ ,  $\omega$ ,  $\chi=54.7^\circ$ )
- ▶ ebene,  $\theta$ -feste Image-Plate

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

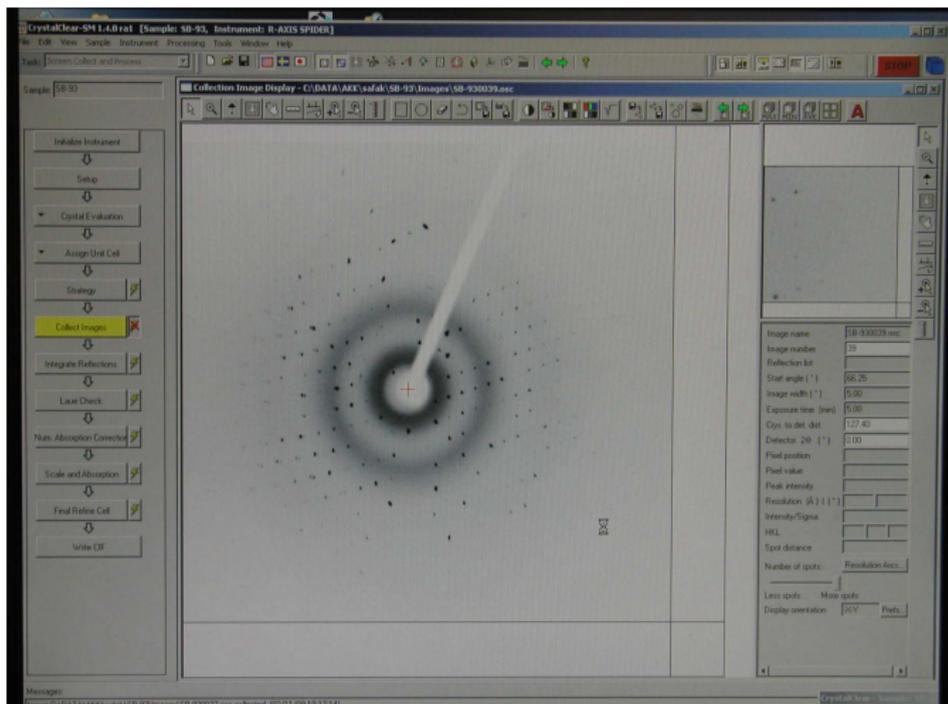
Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Beispiel I: Rigaku-Spider



10.

Einkristallstruk-  
turbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

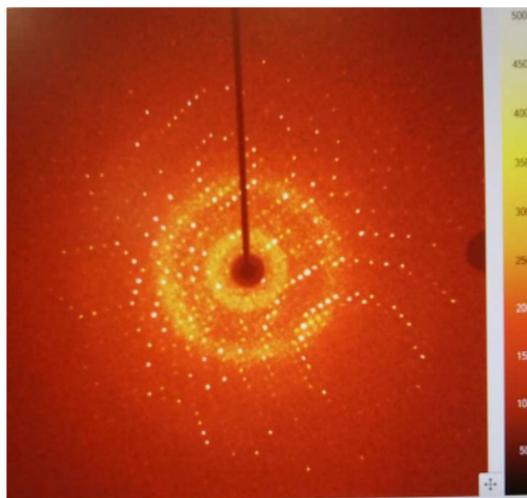
Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Beispiel III: Bruker Venture



10.

## Einkristallstrukturbestimmung

### Datensammlung

Diffraktometer

### Images

Indizierung

Meßstrategien

### Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

### Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

### Etwas Mathe

### Strukturlösung

PATTERSON-Methode

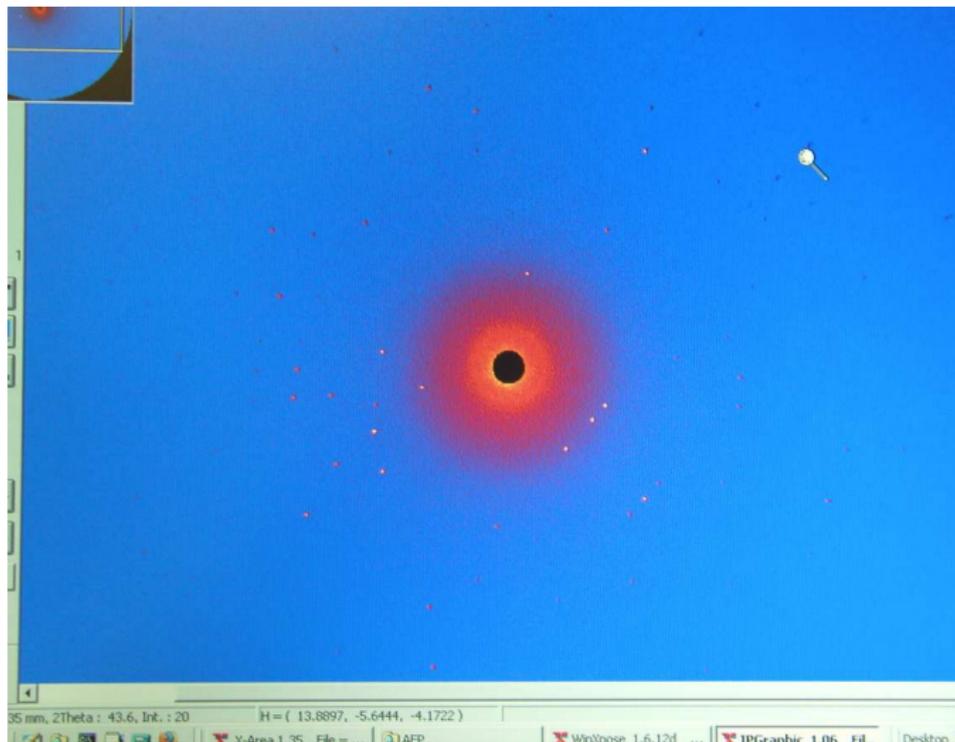
Direkte Methoden

CF-Methode

### S.-Verfeinerung

### Ergebnisse

# Images, Beispiel IV: Stoe IPDS-II



10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

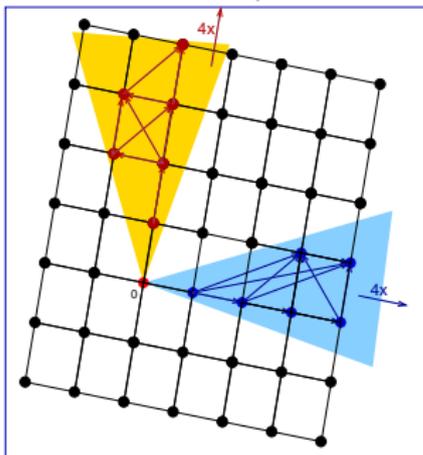
Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

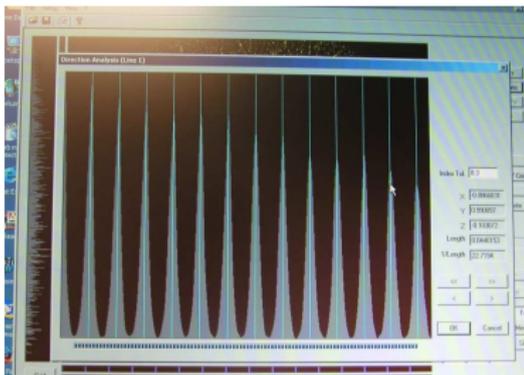
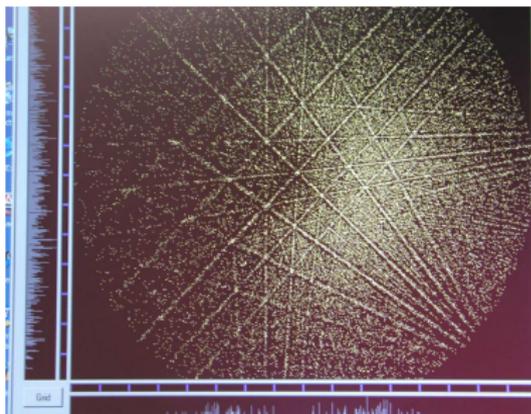
Ergebnisse

- ▶ Reflexsuche (Peak-Search/Picking/Hunting) oberhalb einer  $\sigma$ -Schranke
- ▶ Indizierung: Zuordnung zu einem Gitter (primitiv  $\mapsto$  BRAVAIS)
- ▶ Strategien:
  - 1 Suche nach kurzen/häufigen Vektoren zwischen Reflexen (DIFFERENCE VECTORS)



- 2 graphische Indizierung: Projektionen der Differenzvektoren

# Indizierung: Strategien (Stoe IPDS-II)



- ▶ Projektion aller Differenzvektoren auf Äquator-Ebene
- ▶  $\mapsto$  wiederkehrende Richtungen liegen auf Linien
- ▶ Auswahl 3er linear unabhängiger Geraden (Richtungsanalyse)
- ▶  $\mapsto$  primitive Elementarzelle

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Ergebnis der Indizierung (Bsp: Sr-In-Verbindung)

08-Nov-2015 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-2015 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

10.

Einkristallstruk-  
turbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Meßstrategien und -parameter

- ▶ Wellenlänge
  - ▶ Absorptionsprobleme (bei weicher = langwelligerer Strahlung kritischer)
  - ▶ Grenzkugel:  $\lambda$  groß  $\mapsto$   $\theta$  klein  $\mapsto$  Auflösung klein
- ▶ Meßzeit = f(Proportionalitätsbereiche der Zählertypen, Warteschlange)
- ▶ Auflösung (RESOLUTION) (in  $d$  oder  $\theta$ )
- ▶ Redundanz (REDUNDANCY) = f(LAUE-Klasse, Absorptionsprobleme, Warteschlange)
- ▶ Vollständigkeit der Daten (COMPLETEDNESS)
- ▶ Scan-Arten (bei festen Platten nur  $\omega$ )
- ▶ Scanbreiten

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Meßstrategien und -parameter

- ▶ Wellenlänge
  - ▶ Absorptionsprobleme (bei weicher = langwelligerer Strahlung kritischer)
  - ▶ Grenzkugel:  $\lambda$  groß  $\mapsto$   $\theta$  klein  $\mapsto$  Auflösung klein
- ▶ Meßzeit = f(Proportionalitätsbereiche der Zählertypen, Warteschlange)
- ▶ Auflösung (RESOLUTION) (in  $d$  oder  $\theta$ )
- ▶ Redundanz (REDUNDANCY) = f(LAUE-Klasse, Absorptionsprobleme, Warteschlange)
- ▶ Vollständigkeit der Daten (COMPLETEDNESS)
- ▶ Scan-Arten (bei festen Platten nur  $\omega$ )
- ▶ Scanbreiten

## ① Narrow-Scan ( $< 1^\circ$ ): Reflexe auf mehreren Images

- ▶ mehr Images  $\mapsto$  bei schnellen CCDs bevorzugt
- ▶ bei Integration angepaßte Reflexprofile
- ▶ genauere Reflexpositionen (Gitterparameter)



10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Meßstrategien und -parameter

- ▶ Wellenlänge
  - ▶ Absorptionsprobleme (bei weicher = langwelligerer Strahlung kritischer)
  - ▶ Grenzkugel:  $\lambda$  groß  $\mapsto$   $\theta$  klein  $\mapsto$  Auflösung klein
- ▶ Meßzeit = f(Proportionalitätsbereiche der Zählertypen, Warteschlange)
- ▶ Auflösung (RESOLUTION) (in  $d$  oder  $\theta$ )
- ▶ Redundanz (REDUNDANCY) = f(LAUE-Klasse, Absorptionsprobleme, Warteschlange)
- ▶ Vollständigkeit der Daten (COMPLETEDNESS)
- ▶ Scan-Arten (bei festen Platten nur  $\omega$ )
- ▶ Scanbreiten

## ① Narrow-Scan ( $< 1^\circ$ ): Reflexe auf mehreren Images

- ▶ mehr Images  $\mapsto$  bei schnellen CCDs bevorzugt
- ▶ bei Integration angepaßte Reflexprofile
- ▶ genauere Reflexpositionen (Gitterparameter)



10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Meßstrategien und -parameter

- ▶ Wellenlänge
  - ▶ Absorptionsprobleme (bei weicher = langwelligerer Strahlung kritischer)
  - ▶ Grenzkugel:  $\lambda$  groß  $\mapsto$   $\theta$  klein  $\mapsto$  Auflösung klein
- ▶ Meßzeit = f(Proportionalitätsbereiche der Zählertypen, Warteschlange)
- ▶ Auflösung (RESOLUTION) (in  $d$  oder  $\theta$ )
- ▶ Redundanz (REDUNDANCY) = f(LAUE-Klasse, Absorptionsprobleme, Warteschlange)
- ▶ Vollständigkeit der Daten (COMPLETEDNESS)
- ▶ Scan-Arten (bei festen Platten nur  $\omega$ )
- ▶ Scanbreiten

## ① Narrow-Scan ( $< 1^\circ$ ): Reflexe auf mehreren Images

- ▶ mehr Images  $\mapsto$  bei schnellen CCDs bevorzugt
- ▶ bei Integration angepaßte Reflexprofile
- ▶ genauere Reflexpositionen (Gitterparameter)



# Meßstrategien und -parameter

- ▶ Wellenlänge
  - ▶ Absorptionsprobleme (bei weicher = langwelligerer Strahlung kritischer)
  - ▶ Grenzkugel:  $\lambda$  groß  $\mapsto$   $\theta$  klein  $\mapsto$  Auflösung klein
- ▶ Meßzeit = f(Proportionalitätsbereiche der Zählertypen, Warteschlange)
- ▶ Auflösung (RESOLUTION) (in  $d$  oder  $\theta$ )
- ▶ Redundanz (REDUNDANCY) = f(LAUE-Klasse, Absorptionsprobleme, Warteschlange)
- ▶ Vollständigkeit der Daten (COMPLETEDNESS)
- ▶ Scan-Arten (bei festen Platten nur  $\omega$ )
- ▶ Scanbreiten

## ① Narrow-Scan ( $< 1^\circ$ ): Reflexe auf mehreren Images

- ▶ mehr Images  $\mapsto$  bei schnellen CCDs bevorzugt
- ▶ bei Integration angepaßte Reflexprofile
- ▶ genauere Reflexpositionen (Gitterparameter)



10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

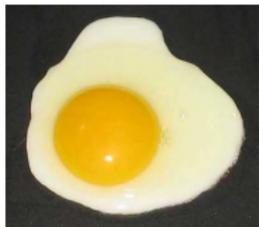
CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Meßstrategien und -parameter

- ▶ Wellenlänge
  - ▶ Absorptionsprobleme (bei weicher = langwelligerer Strahlung kritischer)
  - ▶ Grenzkugel:  $\lambda$  groß  $\mapsto$   $\theta$  klein  $\mapsto$  Auflösung klein
- ▶ Meßzeit = f(Proportionalitätsbereiche der Zählertypen, Warteschlange)
- ▶ Auflösung (RESOLUTION) (in  $d$  oder  $\theta$ )
- ▶ Redundanz (REDUNDANCY) = f(LAUE-Klasse, Absorptionsprobleme, Warteschlange)
- ▶ Vollständigkeit der Daten (COMPLETEDNESS)
- ▶ Scan-Arten (bei festen Platten nur  $\omega$ )
- ▶ Scanbreiten



- 1 Narrow-Scan ( $< 1^\circ$ ): Reflexe auf mehreren Images
  - ▶ mehr Images  $\mapsto$  bei schnellen CCDs bevorzugt
  - ▶ bei Integration angepaßte Reflexprofile
  - ▶ genauere Reflexpositionen (Gitterparameter)
- 2 Wide-Scan ( $> 1^\circ$ ): Reflexe vollständig auf einem Image
  - ▶ weniger Bilder nötig  $\mapsto$  bei Image Plates bevorzugt
  - ▶ Integration durch Detektor
  - ▶ ungenauere Reflexpositionen (Gitterparameter)

- 1 Datensammlung
  - Diffraktometer
  - Typische Images
  - Indizierung
  - Meßstrategien und -parameter
- 2 Datenreduktion
  - Erfassung integraler Intensitäten
  - LORENTZ-Korrektur
  - Polarisations-Korrektur
  - Absorptionskorrektur
- 3 Symmetrie im realen/reziproken Raum
  - Nicht-*I*-gewichtetes reziprokes Gitter
  - FRIEDEL'sches Gesetz
  - LAUE-Klassen, absolute Strukturen
  - Systematische Auslöschungen
- 4 Etwas Mathematik
- 5 Strukturlösung
  - PATTERSON-Methode
  - Direkte Methoden
  - Charge-Flipping
- 6 Strukturverfeinerung
- 7 Ergebnisse
- 8 Literatur, Programme, Datenbanken

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

- ① Datensammlung
  - Diffraktometer
  - Typische Images
  - Indizierung
  - Meßstrategien und -parameter
- ② Datenreduktion
  - Erfassung integraler Intensitäten**
  - LORENTZ-Korrektur
  - Polarisations-Korrektur
  - Absorptionskorrektur
- ③ Symmetrie im realen/reziproken Raum
  - Nicht-*I*-gewichtetes reziprokes Gitter
  - FRIEDEL'sches Gesetz
  - LAUE-Klassen, absolute Strukturen
  - Systematische Auslöschungen
- ④ Etwas Mathematik
- ⑤ Strukturlösung
  - PATTERSON-Methode
  - Direkte Methoden
  - Charge-Flipping
- ⑥ Strukturverfeinerung
- ⑦ Ergebnisse
- ⑧ Literatur, Programme, Datenbanken

10.

## Einkristallstrukturbestimmung

### Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

### Datenreduktion

#### Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

### Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

### Etwas Mathe

### Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

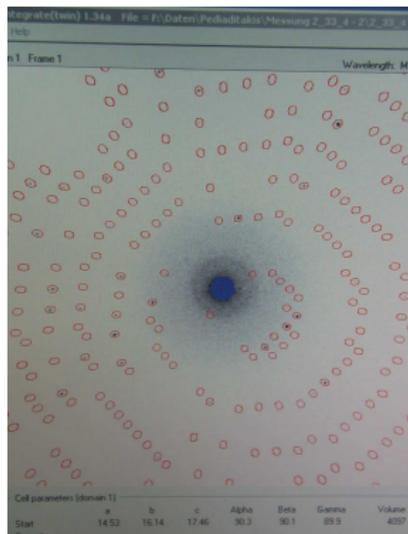
CF-Methode

### S.-Verfeinerung

### Ergebnisse

# Erfassung integraler Intensitäten

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



10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

- ▶ Korrektur der Daten auf:
  - ▶ Meßzeit pro Platte
  - ▶ LORENTZ-Faktor ( $L$ )
  - ▶ Polarisations-Faktor ( $p$ )
  - ▶ Absorption ( $A$ )

- ▶ nach:

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

- ▶ vgl. mit Pulver-Daten:

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

## Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

## Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

## Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

## Etwas Mathe

## Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

## S.-Verfeinerung

## Ergebnisse

- ① Datensammlung
  - Diffraktometer
  - Typische Images
  - Indizierung
  - Meßstrategien und -parameter
- ② Datenreduktion
  - Erfassung integraler Intensitäten
  - LORENTZ-Korrektur**
  - Polarisations-Korrektur
  - Absorptionskorrektur
- ③ Symmetrie im realen/reziproken Raum
  - Nicht-*I*-gewichtetes reziprokes Gitter
  - FRIEDEL'sches Gesetz
  - LAUE-Klassen, absolute Strukturen
  - Systematische Auslöschungen
- ④ Etwas Mathematik
- ⑤ Strukturlösung
  - PATTERSON-Methode
  - Direkte Methoden
  - Charge-Flipping
- ⑥ Strukturverfeinerung
- ⑦ Ergebnisse
- ⑧ Literatur, Programme, Datenbanken

10.

## Einkristallstrukturbestimmung

### Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

### Datenreduktion

Integration

**LORENTZ-Korrektur**

Polarisations-K.

Absorptions-K.

### Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

### Etwas Mathe

### Strukturlösung

PATTERSON-Methode

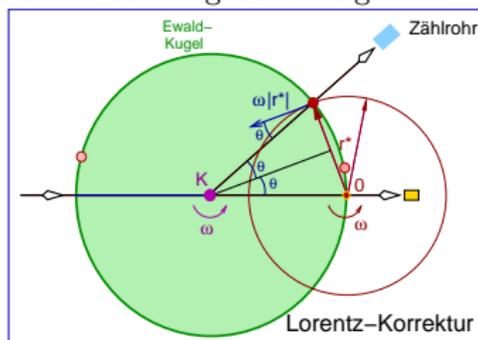
Direkte Methoden

CF-Methode

### S.-Verfeinerung

### Ergebnisse

- ▶ Korrektur auf Verweilzeit der Reflexe in 'Reflexions'stellung
- ▶ Korrekturfaktor  $L$  proportional zur Zeit, die Reflex in Beugungsposition ist
- ▶ einfachster Fall: Äquator-Reflexe; Drehung des Kristalls/reziproken Gitters mit konstanter Winkelgeschwindigkeit  $\omega$



- ▶ Aufenthaltszeit des Reflexes (bei  $\omega = \text{konst.}$ ) kürzer, wenn ...
  - ▶ ... der reziproke Gittervektor lang ist\*
  - ▶ ... der Winkel zwischen EWALD-Kugel-Tangente und der Tangente am Kristall-Drehkreis stumpf ist

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

\*: bis  $2\theta = 90^\circ$

- ▶ Lineargeschwindigkeit  $v$  des Reflexes:

$$v = \omega |\vec{r}^*|$$

- ▶ Komponente  $v_n \perp$  zur Tangente an die EWALD-Kugel:

$$v_n = \omega |\vec{r}^*| \cos \theta$$

- ▶ mit BRAGG'scher Gleichung  $|\vec{r}^*| = \frac{1}{d} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$  folgt:

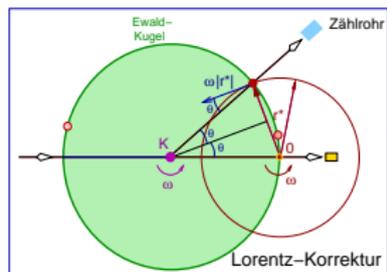
$$v_n = \underbrace{\omega \frac{2}{\lambda}}_{\text{const.}} \underbrace{\sin \theta \cos \theta}_{\text{Korrekturfaktor}}$$

- ▶ der LORENTZ-Faktor  $L$  (1/Korrekturfaktor) ist damit:

$$L = \frac{1}{\sin \theta \cos \theta} = \frac{1}{\sin 2\theta}$$

- ▶ Konsequenz:

- ▶  $L$  für verschiedene Experimente/Geräte/Scan-Arten ... kompliziert, aber jeweils bekannt und berechenbar
- ▶ Werte für  $L$ :  $+\infty$  ( $\theta = 0^\circ$ ) ... 1 ( $\theta = 45^\circ$ ) ...  $+\infty$  ( $\theta = 90^\circ$ )



- ① Datensammlung
  - Diffraktometer
  - Typische Images
  - Indizierung
  - Meßstrategien und -parameter
- ② Datenreduktion
  - Erfassung integraler Intensitäten
  - LORENTZ-Korrektur
  - Polarisations-Korrektur**
  - Absorptionskorrektur
- ③ Symmetrie im realen/reziproken Raum
  - Nicht-*I*-gewichtetes reziprokes Gitter
  - FRIEDEL'sches Gesetz
  - LAUE-Klassen, absolute Strukturen
  - Systematische Auslöschungen
- ④ Etwas Mathematik
- ⑤ Strukturlösung
  - PATTERSON-Methode
  - Direkte Methoden
  - Charge-Flipping
- ⑥ Strukturverfeinerung
- ⑦ Ergebnisse
- ⑧ Literatur, Programme, Datenbanken

10.

## Einkristallstrukturbestimmung

### Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

### Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

**Polarisations-K.**

Absorptions-K.

### Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

### Etwas Mathe

### Strukturlösung

PATTERSON-Methode

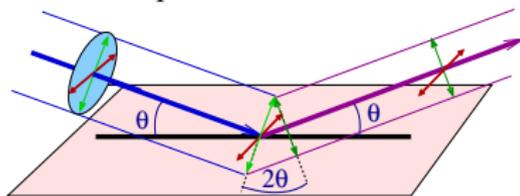
Direkte Methoden

CF-Methode

### S.-Verfeinerung

### Ergebnisse

- ▶ einfachster Fall: zirkular polarisierter Primärstrahl



- ▶ Amplitude der zirkular polarisierten Strahlung 1:1 zerlegbar in  $A_{\perp}$  und  $A_{\parallel}$
- ▶  $A_{\parallel}$ : unverändert durch Beugung
- ▶  $A_{\perp}$ : nur Komponente  $\perp$  Ausfallsrichtung bleibt erhalten

$$\cos 2\theta = \frac{\text{Ankathete}}{\text{Hypotenuse}} = \frac{A_{\text{aus}}}{A_{\text{ein}}}$$

- ▶ wegen  $I_{\text{aus}} = A_{\text{aus}}^2$  folgt für die senkrechte Komponente:

$$I_{\text{aus}} = I_{\text{ein}} \cos^2 2\theta$$

- ▶ und wegen unverändertem  $A_{\parallel}$  insgesamt als Korrekturfaktor:

$$p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

- ▶ !! bei Verwendung von Kristallmonochromatoren
  - ▶ Primärstrahl durch Monochromator bereits teilpolarisiert
  - ▶  $\mapsto$  komplizierte Formeln für  $p$ ,
  - ▶ mit Parametern, die vom Monochromatorkristall (Mosaizität) abhängen.
- ▶ Konsequenz der Polarisationskorrektur:
  - ▶ Werte für  $p$ : 1.0 ( $\theta = 0^\circ$ ) ... 0.5 ( $\theta = 45^\circ$ )
- ▶  $Lp$ -Gesamtkorrektur gesamt (Produkt):

$$Lp = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}$$

- ▶ Beispiele:
  - ▶  $\theta = 5^\circ \mapsto Lp = 5.67$
  - ▶  $\theta = 20^\circ \mapsto Lp = 1.23$
  - ▶  $\theta = 45^\circ \mapsto Lp = 0.5$
- ▶ wegen  $F_{\text{obs}} = \sqrt{\frac{I_{\text{roh}}}{LpA}}$  werden Hochwinkelreflexe relativ verstärkt  
(wichtig z.B. für die Bewertung von Auslöschungsbedingungen)

- ① Datensammlung
  - Diffraktometer
  - Typische Images
  - Indizierung
  - Meßstrategien und -parameter
- ② Datenreduktion
  - Erfassung integraler Intensitäten
  - LORENTZ-Korrektur
  - Polarisations-Korrektur
  - Absorptionskorrektur**
- ③ Symmetrie im realen/reziproken Raum
  - Nicht-*I*-gewichtetes reziprokes Gitter
  - FRIEDEL'sches Gesetz
  - LAUE-Klassen, absolute Strukturen
  - Systematische Auslöschungen
- ④ Etwas Mathematik
- ⑤ Strukturlösung
  - PATTERSON-Methode
  - Direkte Methoden
  - Charge-Flipping
- ⑥ Strukturverfeinerung
- ⑦ Ergebnisse
- ⑧ Literatur, Programme, Datenbanken

10.

## Einkristallstrukturbestimmung

### Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

### Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

### Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

### Etwas Mathe

### Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

### S.-Verfeinerung

### Ergebnisse

# Absorptionskorrektur

- ▶ Absorption durch elastische (Rayleigh-) und inelastische (Compton-)Streuung, Ionisation
- ▶ Korrektur durch Absorptionsfaktor  $A$  nach LAMBERT-BEER:

$$A = e^{-\mu d}$$

- ▶  $A$  hängt ab von
  - ▶ Massenschwächungskoeffizienten  $\mu$  der enthaltenen Elemente
    - ↳  $A$  steigt ca. mit (Ordnungszahl)<sup>4</sup>
    - ↳  $A$  steigt ca. mit  $\lambda^3$  (d.h. Cu:Mo wie ca. 8:1)
  - ▶ Weglänge  $d$  der Strahlung (ein/aus) durch Kristall

## Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

## Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

## Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

## Etwas Mathe

## Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

## S.-Verfeinerung

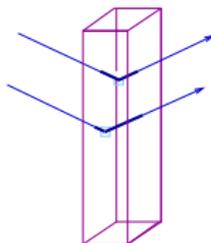
## Ergebnisse

# Absorptionskorrektur

- ▶ Absorption durch elastische (Rayleigh-) und inelastische (Compton-)Streuung, Ionisation
- ▶ Korrektur durch Absorptionsfaktor  $A$  nach LAMBERT-BEER:

$$A = e^{-\mu d}$$

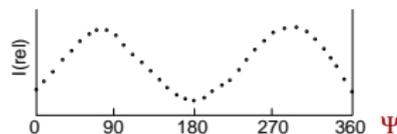
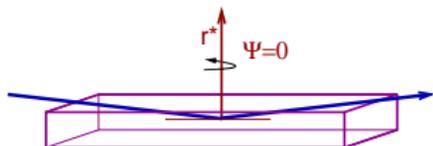
- ▶  $A$  hängt ab von
  - ▶ Massenschwächungskoeffizienten  $\mu$  der enthaltenen Elemente
    - ↳  $A$  steigt ca. mit (Ordnungszahl)<sup>4</sup>
    - ↳  $A$  steigt ca. mit  $\lambda^3$  (d.h. Cu:Mo wie ca. 8:1)
  - ▶ Weglänge  $d$  der Strahlung (ein/aus) durch Kristall
- ▶ **Korrekturen:**
  - ▶ nur  $\circ$ -Kristalle verwenden
  - ▶ **numerisch:** bei bekannter Kristall-Form/Abmessungen/Orientierung auf dem Diffraktometer
    - ↳ Addition über alle Volumeninkremente



## ▶ Korrekturen (Forts.):

### ▶ empirisch mit $\Psi$ -Scans

- $I$  einiger ausgewählter Reflexe bei vielen  $\Psi$ -Winkeln (z.B. alle  $10^\circ$ ) vermessen
- daraus Absorptionsprofil des Kristalls berechnen
- (i.A. nur bei Vierkreisdiffraktometern möglich)



### ▶ empirisch mit multiscan-Methode:

- ähnlich  $\Psi$ -Scans, aber
- Redundanz der Daten ermöglicht Anpassung des Absorptionsprofils (nur bei hohen Redundanzen, z.B. Flächenzählerdaten, besonders bei hoher Symmetrie, s.u.)

### ▶ Optimierung bestimmter Kristallformen auf Basis der Redundanz (XShape)

### ▶ modellabhängige Korrekturen auf Basis $F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}$ (DIFABS)

## Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

## Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

## Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

## Etwas Mathe

## Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

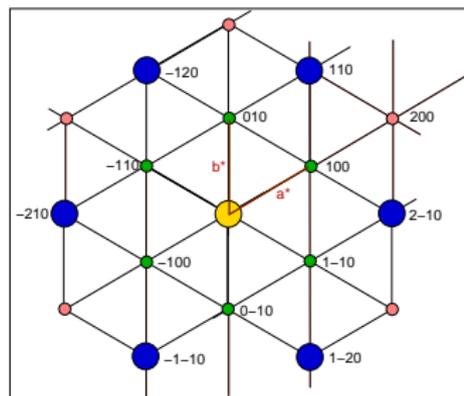
## S.-Verfeinerung

## Ergebnisse

# 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
.....					



10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

- ① Datensammlung
  - Diffraktometer
  - Typische Images
  - Indizierung
  - Meßstrategien und -parameter
- ② Datenreduktion
  - Erfassung integraler Intensitäten
  - LORENTZ-Korrektur
  - Polarisations-Korrektur
  - Absorptionskorrektur
- ③ Symmetrie im realen/reziproken Raum
  - Nicht-*I*-gewichtetes reziprokes Gitter
  - FRIEDEL'sches Gesetz
  - LAUE-Klassen, absolute Strukturen
  - Systematische Auslöschungen
- ④ Etwas Mathematik
- ⑤ Strukturlösung
  - PATTERSON-Methode
  - Direkte Methoden
  - Charge-Flipping
- ⑥ Strukturverfeinerung
- ⑦ Ergebnisse
- ⑧ Literatur, Programme, Datenbanken

10.

## Einkristallstrukturbestimmung

### Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

### Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

### Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

### Etwas Mathe

### Strukturlösung

PATTERSON-Methode

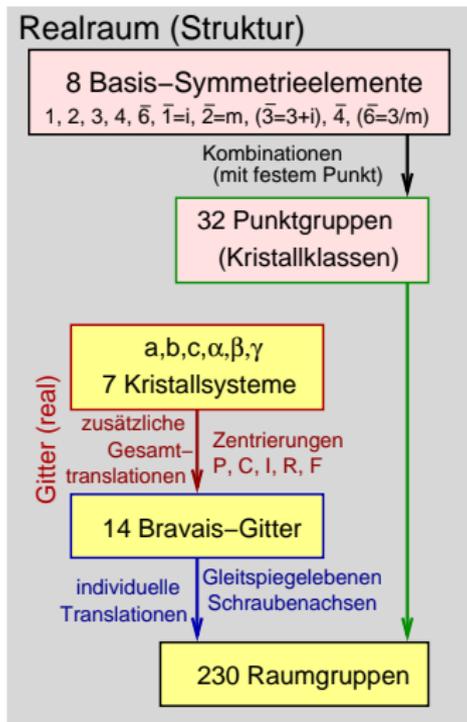
Direkte Methoden

CF-Methode

### S.-Verfeinerung

### Ergebnisse

# Symmetrie im realen Raum



Punktsymmetrie  
Translations-S.

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

- 1 Datensammlung
  - Diffraktometer
  - Typische Images
  - Indizierung
  - Meßstrategien und -parameter
- 2 Datenreduktion
  - Erfassung integraler Intensitäten
  - LORENTZ-Korrektur
  - Polarisations-Korrektur
  - Absorptionskorrektur
- 3 Symmetrie im realen/reziproken Raum
  - Nicht-*I*-gewichtetes reziprokes Gitter
  - FRIEDEL'sches Gesetz
  - LAUE-Klassen, absolute Strukturen
  - Systematische Auslöschungen
- 4 Etwas Mathematik
- 5 Strukturlösung
  - PATTERSON-Methode
  - Direkte Methoden
  - Charge-Flipping
- 6 Strukturverfeinerung
- 7 Ergebnisse
- 8 Literatur, Programme, Datenbanken

10.

## Einkristallstrukturbestimmung

### Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

### Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

### Symmetrie

#### Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

### Etwas Mathe

### Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

### S.-Verfeinerung

### Ergebnisse

# Symmetrie des reziproken Gitters (ohne $I/F$ )

Das **nicht(!)-intensitätsgewichtete** reziproke Gitter ist translationssymmetrisch.

- ▶ Gitterparameter:  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$
- ▶ ggf. spezielle Metrik (aufgrund von Symmetrie, s.u.)
- ▶ Zuordnung zu einem der 7 Kristallsysteme (analog Realraum); (Indizierung  $\mapsto$  primitive reziproke Gittervektoren)

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

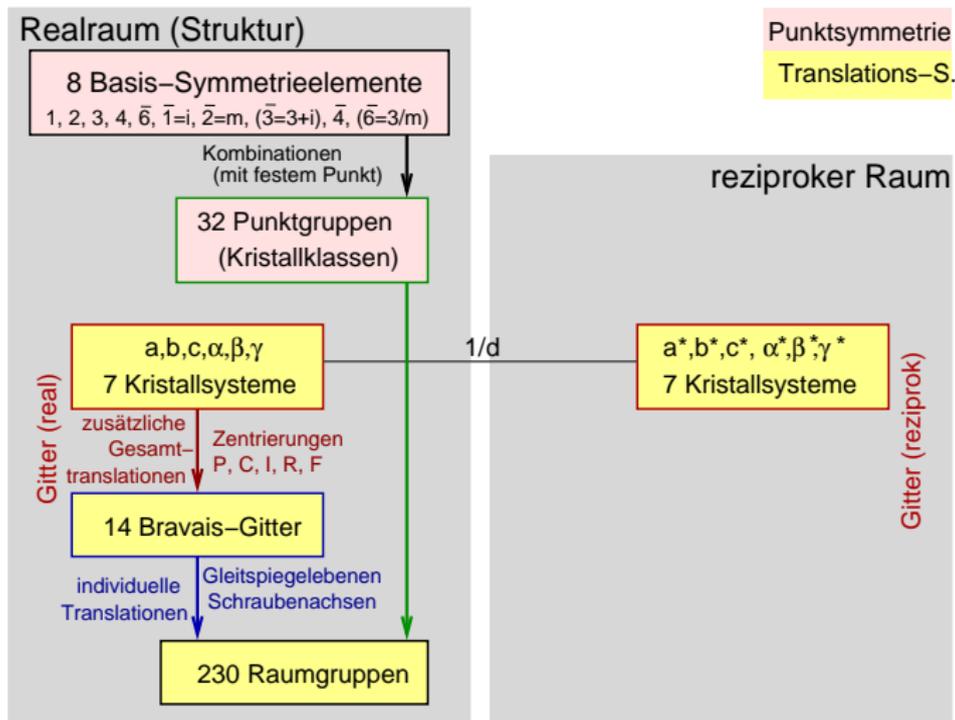
Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Symmetrie im realen und reziproken Raum



10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

- 1 Datensammlung
  - Diffraktometer
  - Typische Images
  - Indizierung
  - Meßstrategien und -parameter
- 2 Datenreduktion
  - Erfassung integraler Intensitäten
  - LORENTZ-Korrektur
  - Polarisations-Korrektur
  - Absorptionskorrektur
- 3 Symmetrie im realen/reziproken Raum
  - Nicht-*I*-gewichtetes reziprokes Gitter
  - FRIEDEL'sches Gesetz
  - LAUE-Klassen, absolute Strukturen
  - Systematische Auslöschungen
- 4 Etwas Mathematik
- 5 Strukturlösung
  - PATTERSON-Methode
  - Direkte Methoden
  - Charge-Flipping
- 6 Strukturverfeinerung
- 7 Ergebnisse
- 8 Literatur, Programme, Datenbanken

10.

## Einkristallstrukturbestimmung

### Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

### Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

### Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

### Etwas Mathe

### Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

### S.-Verfeinerung

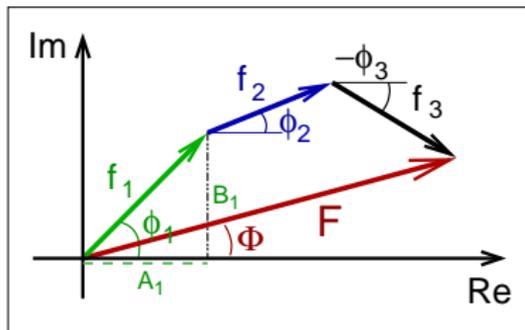
### Ergebnisse

# Intensitäten (Wdh.)

- Im **intensitätsgewichteten** reziproken Gitter (Beobachtung!) hat jeder Reflex  $\vec{h}$  eine Intensität, die sich aus dem Betragsquadrat des Strukturfaktors ergibt:

$$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(\vec{h}\vec{x}_j)} = \sum_{j=1}^N f_j [\underbrace{\cos(2\pi\vec{h}\vec{x}_j)}_{A_j} + i \underbrace{\sin(2\pi\vec{h}\vec{x}_j)}_{B_j}] = \sum_{j=1}^N f_j (A_j + iB_j)$$

- $\sum_{j=1}^N$  am besten in GAUSS'scher Zahlenebene darstellbar (z.B. für 3 Atome):



- messbar nur  $I_{\vec{h}} = |F_{\vec{h}}|^2$   
(Quadrat der Amplitude, anschaulich: Quadrat der Länge von  $F$ )

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# FRIEDEL'sches Gesetz

unabhängig von der Symmetrie der Struktur gilt das

**FRIEDEL'sche Gesetz:**

Das intensitätsgewichtete reziproke Gitter ist zentrosymmetrisch.

**Beweis:** Vergleich von  $I_{\vec{h}} = |F_{\vec{h}}|^2$  und  $I_{-\vec{h}} = |F_{-\vec{h}}|^2$

- ▶ Strukturfaktor des Reflexes  $\vec{h}$  ( $h, k, l$ ):

$$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(\vec{h}\vec{x}_j)} = \sum_{j=1}^N f_j \underbrace{[\cos(2\pi\vec{h}\vec{x}_j)]}_{A_j} + i \underbrace{[\sin(2\pi\vec{h}\vec{x}_j)]}_{B_j} = \sum_{j=1}^N f_j (A_j + iB_j)$$

- ▶ und des 'Gegen'-Reflexes  $-\vec{h}$  ( $\bar{h}, \bar{k}, \bar{l}$ ):

$$F_{-\vec{h}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(-\vec{h}\vec{x}_j)} = \sum_{j=1}^N f_j [\cos(-2\pi\vec{h}\vec{x}_j) + i \sin(-2\pi\vec{h}\vec{x}_j)]$$

- ▶ wegen  $\cos \phi = \cos(-\phi)$  (Spiegelsymmetrie) und  $\sin(-\phi) = -\sin \phi$  (Inversions-symmetrie) folgt:

$$F_{-\vec{h}} = \sum_{j=1}^N f_j \underbrace{[\cos(2\pi\vec{h}\vec{x}_j)]}_{A_j} - i \underbrace{[\sin(2\pi\vec{h}\vec{x}_j)]}_{B_j} = \sum_{j=1}^N f_j (A_j - iB_j)$$



JAQUES FRIEDEL

# FRIEDEL'sches Gesetz: Erklärung in der GAUSS'schen Zahlenebene

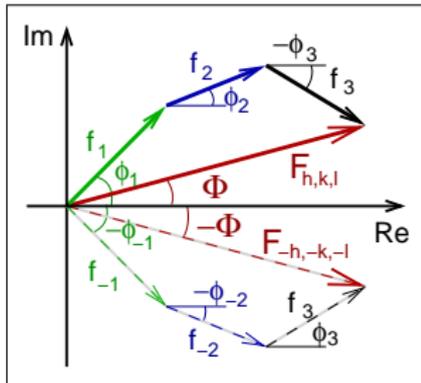
- Die Strukturfaktoren von  $\vec{h}$

$$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^N f_j(A_j + iB_j) = \sum_{j=1}^N f_j A_j + i \sum_{j=1}^N f_j B_j$$

- und  $-\vec{h}$

$$F_{-\vec{h}} = \sum_{j=1}^N f_j(A_j - iB_j) = \sum_{j=1}^N f_j A_j - i \sum_{j=1}^N f_j B_j$$

- unterscheiden sich nur im Vorzeichen des Phasenwinkels.
- gemessen wird  $I = |F|^2$ , das Quadrat der Länge von  $F$  in der komplexen Zahlenebene:



Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# FRIEDEL'sches Gesetz: Erklärung für Mathematik-Freunde

- ▶ Die Strukturfaktoren von  $\vec{h}$

$$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^N f_j(A_j + iB_j) = \underbrace{\sum_{j=1}^N f_j A_j}_{\alpha} + i \underbrace{\sum_{j=1}^N f_j B_j}_{\beta} = \alpha + i\beta$$

- ▶ und  $-\vec{h}$

$$F_{-\vec{h}} = \sum_{j=1}^N f_j(A_j - iB_j) = \underbrace{\sum_{j=1}^N f_j A_j}_{\alpha} - i \underbrace{\sum_{j=1}^N f_j B_j}_{\beta} = \alpha - i\beta$$

- ▶ sind konjugiert komplex (Unterschied nur im Vorzeichen des Imaginärteils).

- ▶ Für den Betrag einer komplexen Zahl gilt (Bronstein, S. 559)

$$|a| = \sqrt{a\bar{a}} = \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}$$

- ▶ Daraus folgt für die komplexen Zahlen  $F$ :

$$|F_{\vec{h}}| = |F_{-\vec{h}}| = \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} \quad \text{und} \quad |F_{\vec{h}}|^2 = |F_{-\vec{h}}|^2 = \alpha^2 + \beta^2 \quad (\text{PYTHAGORAS})$$

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

- ① Datensammlung
  - Diffraktometer
  - Typische Images
  - Indizierung
  - Meßstrategien und -parameter
- ② Datenreduktion
  - Erfassung integraler Intensitäten
  - LORENTZ-Korrektur
  - Polarisations-Korrektur
  - Absorptionskorrektur
- ③ **Symmetrie im realen/reziproken Raum**
  - Nicht-*I*-gewichtetes reziprokes Gitter
  - FRIEDEL'sches Gesetz
  - LAUE-Klassen, absolute Strukturen**
  - Systematische Auslöschungen
- ④ Etwas Mathematik
- ⑤ Strukturlösung
  - PATTERSON-Methode
  - Direkte Methoden
  - Charge-Flipping
- ⑥ Strukturverfeinerung
- ⑦ Ergebnisse
- ⑧ Literatur, Programme, Datenbanken

10.

## Einkristallstrukturbestimmung

### Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

### Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

### Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

### Etwas Mathe

### Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

### S.-Verfeinerung

### Ergebnisse



MAX VON LAUE  
(inkl. Experiment)

Kristallsystem	Kristallklasse	LAUE-Gruppe
triklin	$1, \bar{1}$	$\bar{1}$
monoklin	$2, m, 2/m$	$2/m$
orthorhombisch	$222, mm2, mmm$	$mmm$
tetragonal	$4, \bar{4}, 4/m$ $422, \bar{4}2m, 4mm, 4/mmm$	$4/m$ (niedrig) $4/mmm$ (hoch)
trigonal	$3, \bar{3}$ $321, 3m1, \bar{3}m1$ $311, 31m, \bar{3}1m$	$\bar{3}$ (niedrig) $\bar{3}m1$ (hoch) $\bar{3}1m$ (hoch)
hexagonal	$6, \bar{6}, 6/m$ $622, \bar{6}2m, 6mm, 6/mmm$	$6/m$ (niedrig) $6/mmm$ (hoch)
kubisch	$23, m\bar{3}$ $432, \bar{4}3m, m\bar{3}m$	$m\bar{3}$ (niedrig) $m\bar{3}m$ (hoch)

Datensammlung

- Diffraktometer
- Images
- Indizierung
- Meßstrategien

Datenreduktion

- Integration
- LORENTZ-Korrektur
- Polarisations-K.
- Absorptions-K.

Symmetrie

- Reziprokes Gitter
- FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

- Auslöschungen

Etwas Mathe

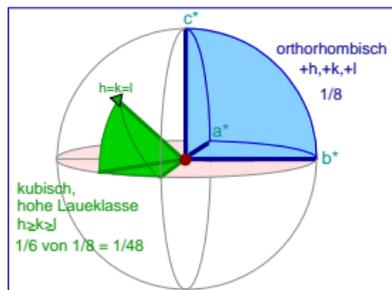
Strukturlösung

- PATTERSON-Methode
- Direkte Methoden
- CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

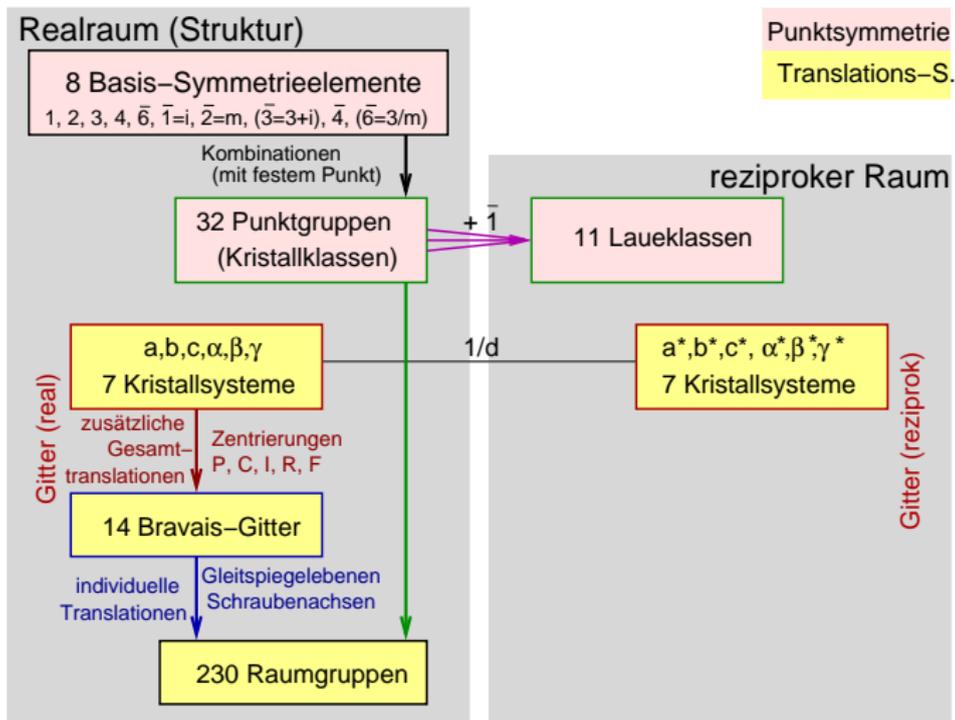
- ▶ Punktsymmetrie des/im Kristall  $\mapsto$  Punktsymmetrie im reziproken Raum
- ▶ wegen FRIEDEL'schem Gesetz  $\mapsto$  11 (LAUE-Klassen) statt 32 (Kristallklassen) Punktgruppen
- ▶ analog Realraum  $\mapsto$  asymmetrische Einheit  $\mapsto$  enthält bereits sämtliche *I*-Informationen
- ▶ Beispiele für 'asymmetrische' Einheiten:
  - ▶ triklin:  $\frac{1}{2}$  Kugel ( $\bar{1}$ )
  - ▶ monoklin:  $\frac{1}{4}$  ( $2/m$ )
  - ▶ orthorhombisch:  $\frac{1}{8}$  (ein Oktant, *mmm*)
  - ▶ ...
  - ▶ kubisch, hohe LAUE-Klasse:  $\frac{1}{48}$
- ▶ Test auf LAUE-Klasse (MERGE EQUIVALENTS)



$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{obs}}^2(\text{gemittelt})|}{\sum F_{\text{obs}}^2}$$

- ▶ für die Datensammlung: Redundanz (REDUNDANCY)

# Symmetrie im realen und reziproken Raum



10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Zentrosymmetrische Strukturen

- Zentrosymmetrie:  $x, y, z \leftrightarrow -x, -y, -z$

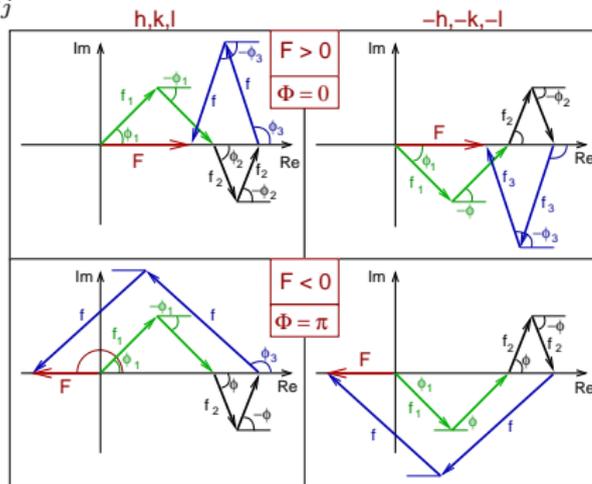
$$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(\vec{h}\vec{x}_j)} = \sum_{j=1}^{N/2} f_j [e^{2\pi i(\vec{h}\vec{x}_j)} + e^{2\pi i(-\vec{h}\vec{x}_j)}]$$

- mit  $2\pi(\vec{h}\vec{x}_j) = \phi_j$  und  $e^{\pm i\phi} = \cos \phi \pm i \sin \phi$  folgt

$$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^{N/2} f_j [\cos \phi_j + i \sin \phi_j + \cos \phi_j - i \sin \phi_j]$$

$$F_{\vec{h}} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos \phi_j$$

- der Imaginärteil entfällt
- $\phi = 0$  oder  $\pi$
- Phasen  $\mapsto$  Vorzeichen



# Resonante Streuung (Anomale Dispersion)

- ▶ wenn  $\lambda$  energetisch etwas oberhalb einer Absorptionskante eines Elementes der Struktur

- ▶  $\mapsto$  Röntgenstrahlen bewirken Ionisation dieses Elementes

- ▶  $\mapsto$  zusätzliche Anteile zum Atomformfaktor  $f_o$ :

$$f_o^{\text{anom.}} = f_o + \Delta f' + i\Delta f''$$

- ▶ Realteil  $\Delta f'$ :  $\oplus$  oder meist  $\ominus$

- ▶ Imaginärteil:  $\Delta f''$ : immer  $\oplus$

- ▶  $\Delta f$  weitgehend unabhängig von  $\sin \theta$ , da innere Elektronen beteiligt

- ▶  $\mapsto$  besonders Hochwinkelreflexe betroffen

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Imaging

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

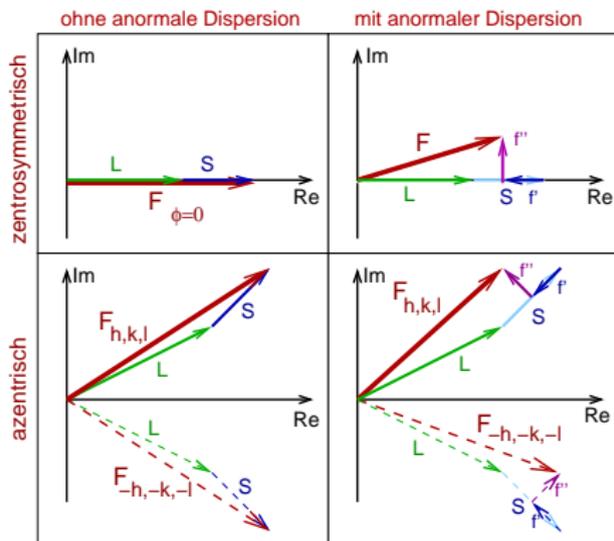
Ergebnisse

# Resonante Streuung (Anomale Dispersion) (Forts.)

- ▶ **Auswirkungen:**
- ▶ zentrosymmetrische Strukturen:
  - ▶ Phasen  $\Phi$  weichen von 0 bzw.  $\pi$  ab
  - ▶ FRIEDEL'sches Gesetz gilt weiterhin
- ▶ azentrische Strukturen:
  - ▶ Abweichung vom FRIEDEL'schen Gesetz
- ▶  $\mapsto$  ab 3. Periode (S, Cl) bereits zuverlässige Aussagen zur absoluten Struktur möglich (FLACK-Parameter)

L: alle 'Leichtatome'

S: Schweratom



10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

- ① Datensammlung
  - Diffraktometer
  - Typische Images
  - Indizierung
  - Meßstrategien und -parameter
- ② Datenreduktion
  - Erfassung integraler Intensitäten
  - LORENTZ-Korrektur
  - Polarisations-Korrektur
  - Absorptionskorrektur
- ③ Symmetrie im realen/reziproken Raum
  - Nicht-*I*-gewichtetes reziprokes Gitter
  - FRIEDEL'sches Gesetz
  - LAUE-Klassen, absolute Strukturen
  - Systematische Auslöschungen
- ④ Etwas Mathematik
- ⑤ Strukturlösung
  - PATTERSON-Methode
  - Direkte Methoden
  - Charge-Flipping
- ⑥ Strukturverfeinerung
- ⑦ Ergebnisse
- ⑧ Literatur, Programme, Datenbanken

10.

## Einkristallstrukturbestimmung

### Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

### Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

### Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

### Etwas Mathe

### Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

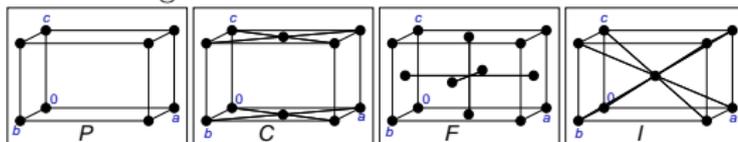
CF-Methode

### S.-Verfeinerung

### Ergebnisse

# Auslöschungsbedingungen I

- Gesamtzentrierung der Gitter:



- $\mapsto$  integrale Auslöschungsbedingungen

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

- Beweis: Einsetzen in Strukturfaktoren (s.u.)
- 'BRAVAIS'-Gitter auch im reziproken Raum  $\downarrow$

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

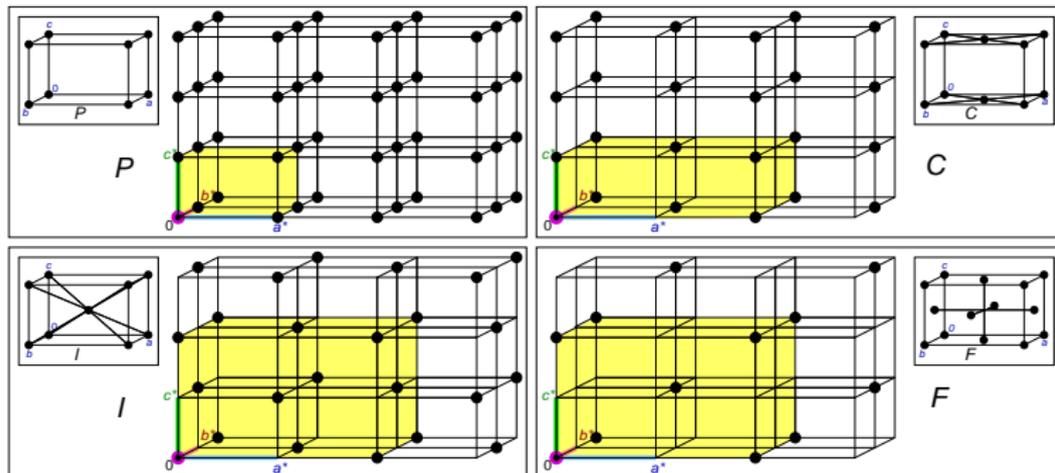
Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Auslöschungsbedingungen I: Integrale Auslöschungen



10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

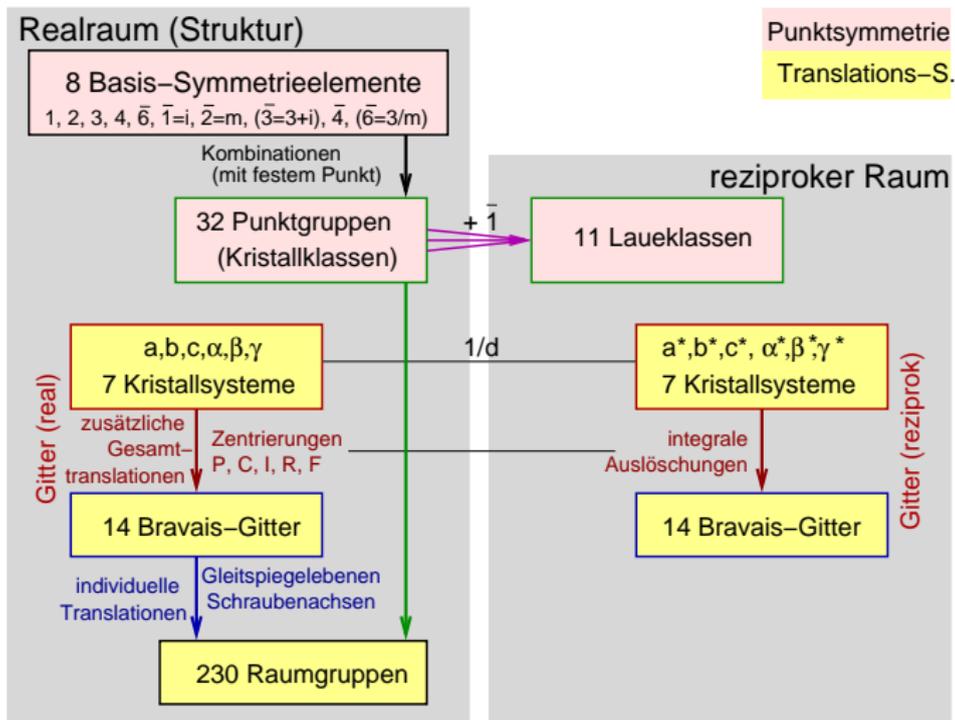
Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Symmetrie im realen und reziproken Raum



10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

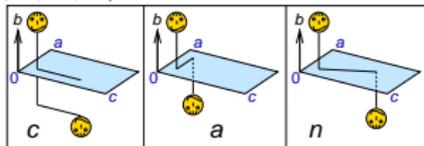
CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

## Auslöschungsbedingungen II: Zonale und serielle Auslöschungen

- ▶ 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, z.B. für Äquator-Reflexe  $0kl$ :
    - $k + l = 2n \mapsto n \perp \vec{a}$
    - $k = 2n \mapsto b \perp \vec{a}$
    - $l = 2n \mapsto c \perp \vec{a}$
  - ▶ **serielle** Auslöschungsbedingungen für Schraubenachsen, z.B. für Achs-Reflexe  $00l$ :
    - $l = 2n \mapsto 2_1$  bzw.  $4_2$  bzw.  $6_3 \parallel \vec{c}$
    - $l = 3n \mapsto 3_1$  bzw.  $6_2 \parallel \vec{c}$
    - $l = 4n \mapsto 4_1 \parallel \vec{c}$
    - $l = 6n \mapsto 6_1 \parallel \vec{c}$

- ▶ vollständige Liste s. I.T.; rechte Spalte bei jeder Raumgruppe

# Serielle Auslöschungen: Beispiel Gleitspiegelebene $c \perp \vec{b}$

▶  $c \perp \vec{b}$ :  $x, y, z \leftrightarrow x, -y, z + \frac{1}{2}$

▶ der Strukturfaktor kann damit unterteilt werden:

$$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(\vec{h}\vec{x}_j)} = \sum_{j=1}^{N/2} f_j [e^{2\pi i(hx+ky+lz)} + e^{2\pi i\{hx-ky+l(z+\frac{1}{2})\}}]$$

▶ für  $k = 0$  ( $h0l$ -Reflexe) läßt sich vereinfachen:

$$F_{h0l} = \sum_{j=1}^{N/2} f_j [(e^{2\pi ihx} e^{2\pi ilz})(1 + \underbrace{e^{\pi il}}_{-1?})]$$

▶  $F_{h0l}$  wird 0, wenn  $e^{\pi il} = -1$  ist.

▶ Wegen  $e^{\pi il} = \cos \pi l + i \sin \pi l$

▶ ist dies für ungeradzahlige  $l$  erfüllt, da

▶  $\cos l\pi = -1$

▶  $\sin l\pi = 0$

▶ und damit  $e^{\pi il} = -1$  und  $F_{h0l} = 0$ .

## Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

## Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

## Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

## Etwas Mathe

## Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

## S.-Verfeinerung

## Ergebnisse

# Auslöschungsbedingungen: Eintrag in den I.T.

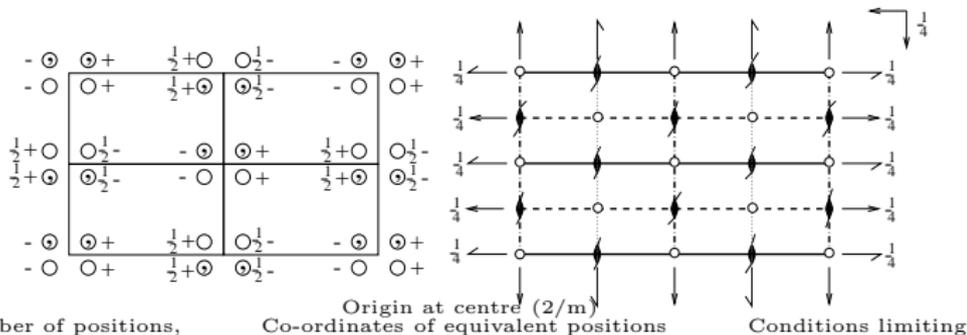
Orthorhombic

*mmm*

*C* 2/m 2/c 2<sub>1</sub>/a

No. 64

*Cmca*  
*D*<sub>2h</sub><sup>18</sup>



Number of positions,  
Wyckoff notation,  
and point symmetry

16 *g*

$$(0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)+$$

$$1 \ x, y, z; x, \bar{y}, \bar{z}; x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; hkl: h + k = 2n$$

$$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, y, z; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z. Okl: (k = 2n)$$

$$h0l: l = 2n; (h = 2n)$$

$$hk0: h = 2n; (k = 2n)$$

$$h00: (h = 2n)$$

$$ok0: (k = 2n)$$

$$00l: (l = 2n)$$

8 *f*

$$m \ 0, y, z; 0, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z.$$

8 *e*

$$2 \ \frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}; \frac{3}{4}, \bar{y}, \frac{3}{4}; \frac{3}{4}, y, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \bar{y}, \frac{3}{4}.$$

8 *d*

$$2 \ x, 0, 0; \bar{x}, 0, 0, x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$$

8 *c*

$$\bar{1} \ \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2};$$

4 *b*

$$2/m \ \frac{1}{2}, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

4 *a*

$$2/m \ 0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$$

Summary of special positions

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Auslöschungsbedingungen: Eintrag in I.T. (Detail v. $C \frac{2}{m} \frac{2}{c} \frac{2}{a}$ )

Origin at centre (2/m)

Number of positions,  
Wyckoff notation,  
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting  
possible reflections

$$(0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)+$$

16 *g*      1       $x, y, z; x, \bar{y}, \bar{z}; x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; hkl: h + k = 2n$

$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, y, z; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z. 0kl: (k = 2n)$

$h0l: l = 2n; (h = 2n)$

$hk0: h = 2n; (k = 2n)$

$h00: (h = 2n)$

$0k0: (k = 2n)$

$00l: (l = 2n)$

8 *f*      *m*       $0, y, z; 0, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z.$

8 *e*      2       $\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4}; \frac{3}{4}, \bar{y}, \frac{3}{4}; \frac{3}{4}, y, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \bar{y}, \frac{3}{4}.$

8 *d*      2       $x, 0, 0; \bar{x}, 0, 0, x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$

8 *c*       $\bar{1}$        $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}.$

4 *b*      2/m       $\frac{1}{2}, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

4 *a*      2/m       $0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$

Special: as above, plus  
no extra conditions

$hkl: h = 2n; (k = 2n)$

$hkl: k + l = 2n; (l + h = 2n)$

$hkl: h, l = 2n; (k = 2n)$

Symmetry of special projections

(001) *pmm*;  $a' = \frac{a}{2}, b' = \frac{b}{2}$     (100) *pgm*;  $b' = \frac{b}{2}, c' = c$     (010) *pmm*;  $c' = \frac{c}{2}, a' = \frac{a}{2}$

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

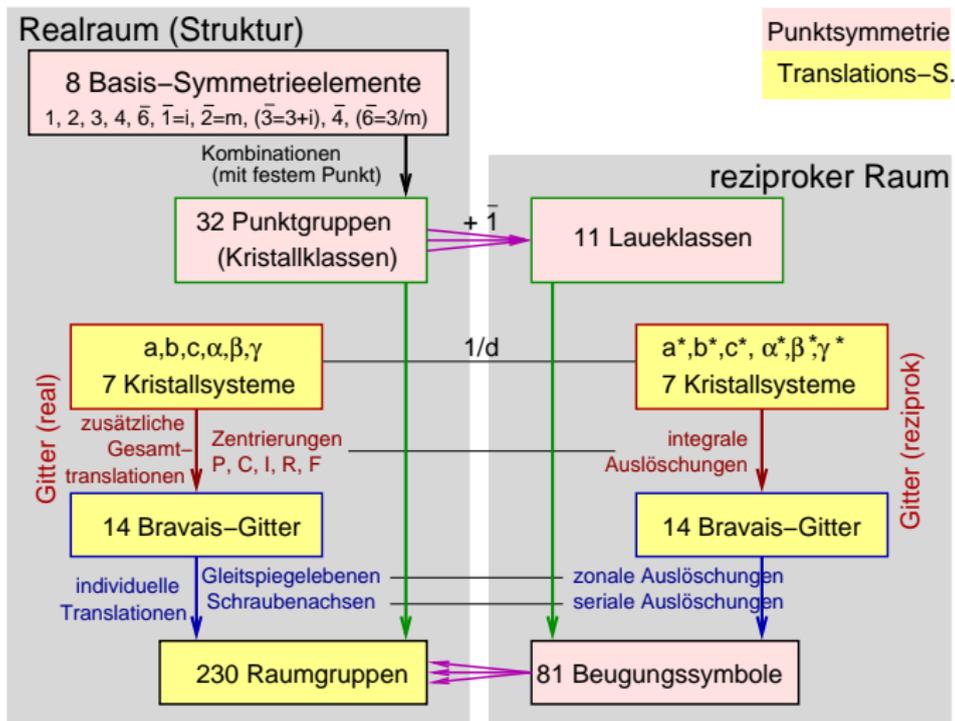
Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Symmetrie im realen und reziproken Raum



10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Beispiel $\text{Sr}_x\text{In}_y$

2448 hkl - Reflexe	19 h00 - Reflexe
247 Okl - Reflexe	10 Ok0 - Reflexe
278 h0l - Reflexe	30 00l - Reflexe
187 hk0 - Reflexe	154 hhl - Reflexe

Interferenzbedingung		verletzt staerker als					Beugungs- symbol
		0sig	2sig	4sig	6sig	8sig	
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 - - -
Ok1	$k+l=2n$	120	102	94	91	88	- n - -
	$k=2n$	121	103	95	90	85	- b - -
....							
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
	$l=3n$	18	13	12	12	12	- - - 31
	$l=6n$	24	13	12	12	12	- - - 61

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Zusammenfassung FRIEDEL, LAUE-Klasse, Beugungssymbol

- ▶ Indizierung: reziprokes Gitter, ggf. mit symmetriebedingter Metrik
- ▶ LAUE-Klasse: Mittelung über symmetrieäquivalente Daten  $\mapsto R_{\text{int}}$
- ▶ Gesamtzentrierung aus integralen Auslöschungen (BRAVAIS-Zelle)
- ▶ Beugungssymbol: Sammlung aller aus den Auslöschungsbedingungen folgenden Symmetrieelemente
  - ▶ für das Sr/In-Beispiel:  $P6_3/??c$
- ▶ mögliche Raumgruppen:
  - ▶ für das Sr/In-Beispiel:  $P6_3/mmc$  und  $P6_3mc$
- ▶ insgesamt 81 verschiedene Beugungssymbole

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

- 1 Datensammlung
  - Diffraktometer
  - Typische Images
  - Indizierung
  - Meßstrategien und -parameter
- 2 Datenreduktion
  - Erfassung integraler Intensitäten
  - LORENTZ-Korrektur
  - Polarisations-Korrektur
  - Absorptionskorrektur
- 3 Symmetrie im realen/reziproken Raum
  - Nicht-*I*-gewichtetes reziprokes Gitter
  - FRIEDEL'sches Gesetz
  - LAUE-Klassen, absolute Strukturen
  - Systematische Auslöschungen
- 4 Etwas Mathematik
- 5 Strukturlösung
  - PATTERSON-Methode
  - Direkte Methoden
  - Charge-Flipping
- 6 Strukturverfeinerung
- 7 Ergebnisse
- 8 Literatur, Programme, Datenbanken

10.

## Einkristallstrukturbestimmung

### Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

### Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

### Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

### Etwas Mathe

### Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

### S.-Verfeinerung

### Ergebnisse

# 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(Gesamtelektronenzahl des Atoms,  $\lambda$ ,  $\theta$ )
- $e^{\dots}$  = Phase  $\mapsto$  Strukturinformation  $\vec{x}_j$  (relative Anordnung der Streuzentren zueinander)

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

► **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:

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

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

▶ **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(Gesamtelektronenzahl des Atoms,  $\lambda$ ,  $\theta$ )
  - ▶  $e^{i\dots}$  = Phase  $\mapsto$  Strukturinformation  $\vec{x}_j$  (relative Anordnung der Streuzentren zueinander)
- ▶ alternativ zu (2) als Integral über das Volumen der Elementarzelle:

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

▶ **Phasenproblem:**

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

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Prinzip der Fouriertransformation

10.

## Einkristallstrukturbestimmung

### Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

### Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

### Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

### Etwas Mathe

### Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

### S.-Verfeinerung

### Ergebnisse

# Prinzip der Fouriertransformation

► **eindimensional:** (Mathe I/II):

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

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

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# 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:

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

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# 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:**

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# 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  $\rho_{\vec{x}}$ :

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

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# 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  $\rho_{\vec{x}}$ :

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

- ▶ Vergleich mit Prinzip der Fourier-Synthese

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

- $F_{\vec{h}}$  sind die Fourierkoeffizienten der periodischen Funktion  $\rho_{\vec{x}}$ :
- Elektronendichte = Fourierreihe der  $F$ -Werte
- $F$ -Werte = Fouriertransformierte der Elektronendichte

# Prinzip der Fouriertransformation

10.

Einkristallstrukturbestimmung

## ▶ 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  $\rho_{\vec{x}}$ :

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

- ▶ Vergleich mit Prinzip der Fourier-Synthese

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

- $F_{\vec{h}}$  sind die Fourierkoeffizienten der periodischen Funktion  $\rho_{\vec{x}}$ :
- Elektronendichte = Fourierreihe der  $F$ -Werte
- $F$ -Werte = Fouriertransformierte der Elektronendichte

## ▶ Anwendung:

- ▶ für bekannte  $F$   $\mapsto$  Elektronendichtekarte  $\rho_{\vec{x}}$  mit (4) berechenbar
- ▶  $\mapsto$  Basis jeder Strukturverfeinerung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Übersicht: realer – reziproker Raum

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

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

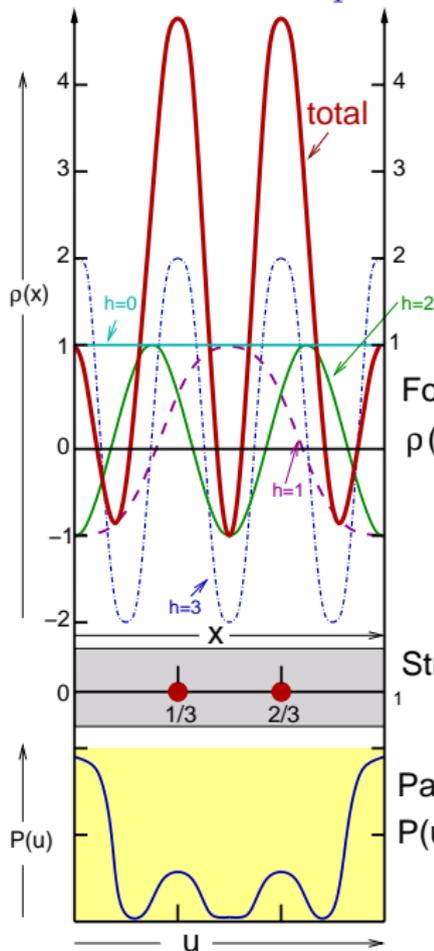
Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# ... ein eindimensionales Beispiel



h	F(h)
-3	2
-2	-1
-1	-1
0	1
1	-1
2	-1
3	2

Fourier

$$\rho(x) = \sum_h F(h) \cos 2\pi hx$$

Struktur

Patterson

$$P(u) = \sum_h F(h)^2 \cos 2\pi hu$$

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

- 1 Datensammlung
  - Diffraktometer
  - Typische Images
  - Indizierung
  - Meßstrategien und -parameter
- 2 Datenreduktion
  - Erfassung integraler Intensitäten
  - LORENTZ-Korrektur
  - Polarisations-Korrektur
  - Absorptionskorrektur
- 3 Symmetrie im realen/reziproken Raum
  - Nicht-*I*-gewichtetes reziprokes Gitter
  - FRIEDEL'sches Gesetz
  - LAUE-Klassen, absolute Strukturen
  - Systematische Auslöschungen
- 4 Etwas Mathematik
- 5 **Strukturlösung**
  - PATTERSON-Methode**
  - Direkte Methoden
  - Charge-Flipping
- 6 Strukturverfeinerung
- 7 Ergebnisse
- 8 Literatur, Programme, Datenbanken

10.

## Einkristallstrukturbestimmung

### Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

### Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

### Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

### Etwas Mathe

### Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

### S.-Verfeinerung

### Ergebnisse

- ▶ älteste Methode, auch ohne Rechner verwendbar

## Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

## Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

## Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

## Etwas Mathe

## Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

## S.-Verfeinerung

## Ergebnisse

- ▶ älteste Methode, auch ohne Rechner verwendbar
- ▶ Idee: analog (4) für  $\rho_x$ :

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

werden statt  $F$  einfach  $F^2$  (Messung!) eingesetzt

↳ neue Funktion (PATTERSON-Funktion) (mit Ortskoordinaten  $u, v, w = \vec{u}$ ):

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

## Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

## Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

## Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

## Etwas Mathe

## Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

## S.-Verfeinerung

## Ergebnisse

- ▶ älteste Methode, auch ohne Rechner verwendbar

- ▶ Idee: analog (4) für  $\rho_x$ :

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

werden statt  $F$  einfach  $F^2$  (Messung!) eingesetzt

↳ 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  $P_{\vec{u}}$ :

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

## Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

## Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

## Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

## Etwas Mathe

## Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

## S.-Verfeinerung

## Ergebnisse

- ▶ älteste Methode, auch ohne Rechner verwendbar

- ▶ Idee: analog (4) für  $\rho_x$ :

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

werden statt  $F$  einfach  $F^2$  (Messung!) eingesetzt

↳ 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  $P_{\vec{u}}$ :

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

- ▶ ↳  $P_{\vec{u}}$  ist Amplitude in einem Vektorraum  $\vec{u}$  (PATTERSON-Raum)

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Übersicht: realer – reziproker – PATTERSON-Raum

Raum	reziprok	real	Vektor
Ort	$\vec{h} = h, k, l$	$\vec{x} = x, y, z$	$\vec{u} = u, v, w; u = x_1 - x_2 \dots$
Amplitude	Strukturfaktor $F$	Elektronendichte $\rho$	PATTERSON-Funktion $P$
	$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(\vec{h}\vec{x}_j)}$ $F_{\vec{h}} = \int \rho_{\vec{x}} e^{2\pi i\vec{h}\vec{x}} dV$	$\rho_{\vec{x}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} F_{\vec{h}} e^{-2\pi i\vec{h}\vec{x}}$	$P_{\vec{u}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} F_{\vec{h}}^2 e^{-2\pi i\vec{h}\vec{u}}$ $P_{\vec{u}} = \frac{1}{V} \int_V \rho_{\vec{x}} \rho_{\vec{x}+\vec{u}} dV$
Symmetrie	11 LAUE-Klassen 81 Beugungssymbole aus $F^2$ <u>keine</u> Translationssym.	32 Punktgruppen 230 Raumgruppen  translationssymmetrisch	24 PATTERSON-Gruppen HARKER-Geraden; HARKER-Schnitte translationssymmetrisch

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

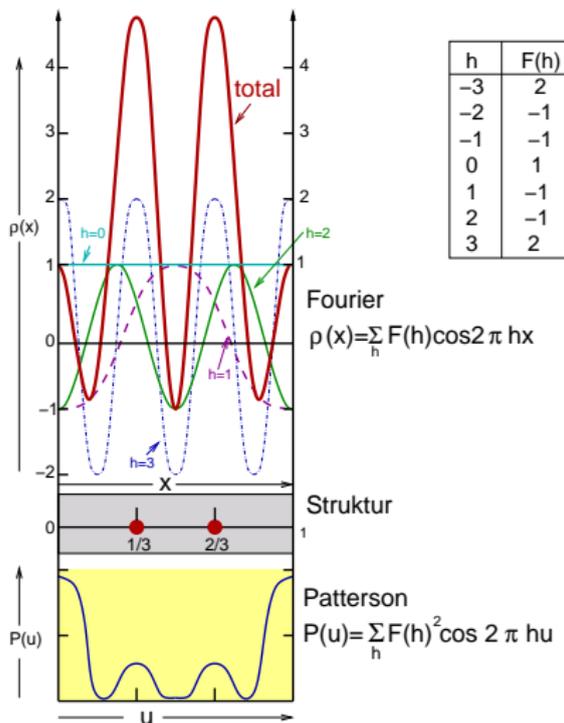
Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

## ... wieder das eindimensionale Beispiel



10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

- ▶ **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. in **SHELXS**: PATT)

## Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

## Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

## Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

## Etwas Mathe

## Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

## S.-Verfeinerung

## Ergebnisse

## ▶ 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. in **SHELXS**: 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

## Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

## Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

## Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

## Etwas Mathe

## Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

## S.-Verfeinerung

## Ergebnisse

- ▶ **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. in **SHELXS**: 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

# Beispiel: SHELXS-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
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
```

10.

Einkristallstruk-  
turbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

## Beispiel: SHELXS-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.):  $2/3, 1/3, 0.4569$

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

## Beispiel: SHELXS-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 2.8 on atomic number scale

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 = 99.9

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

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

- ① Datensammlung
  - Diffraktometer
  - Typische Images
  - Indizierung
  - Meßstrategien und -parameter
- ② Datenreduktion
  - Erfassung integraler Intensitäten
  - LORENTZ-Korrektur
  - Polarisations-Korrektur
  - Absorptionskorrektur
- ③ Symmetrie im realen/reziproken Raum
  - Nicht-*I*-gewichtetes reziprokes Gitter
  - FRIEDEL'sches Gesetz
  - LAUE-Klassen, absolute Strukturen
  - Systematische Auslöschungen
- ④ Etwas Mathematik
- ⑤ **Strukturlösung**
  - PATTERSON-Methode
  - Direkte Methoden**
  - Charge-Flipping
- ⑥ Strukturverfeinerung
- ⑦ Ergebnisse
- ⑧ Literatur, Programme, Datenbanken

10.

## Einkristallstrukturbestimmung

### Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

### Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

### Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

### Etwas Mathe

### Strukturlösung

PATTERSON-Methode

**Direkte Methoden**

CF-Methode

### S.-Verfeinerung

### Ergebnisse

# Direkte Methoden: Prinzip

- ▶ Brute force-Methode zur Phasenbestimmung

10.

## Einkristallstrukturbestimmung

### Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

### Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

### Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

### Etwas Mathe

### Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

### S.-Verfeinerung

### Ergebnisse

# 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

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

- ▶ 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, ...

## Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

## Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

## Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

## Etwas Mathe

## Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

## S.-Verfeinerung

## Ergebnisse

- ▶ 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

## Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

## Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

## Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

## Etwas Mathe

## Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

## S.-Verfeinerung

## Ergebnisse

- ▶ 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

# 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  $\mapsto$  GOTO 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

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Direkte Methoden: Beispiel mit SHELXS-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
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
```

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Beispiel: SHELXS-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 mtptr 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

10.

Einkristallstruk-  
turbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

## Beispiel: SHELXS-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\*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 - 9.999	24

256. Phase sets refined - best is code 2038433. with CFOM = 0.0353

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

## Beispiel: SHELS-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 = 1495/369

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 = 1511/369
....
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 68.3
      1 IN1 2.983 164.6 43.8 121.2 161.7 101.7

.....
1  487.  1.0000  0.0000  0.2500  0.083  4.12  0 IN1 3.326
      0 3  2.514 44.6
      0 4  1.695 50.6 92.2
```

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# 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** umfassend implementiert (Quartett-Beziehung, Phase-Annealing usw.)

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

## ▶ 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** 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

### Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

### Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

### Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

### Etwas Mathe

### Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

### S.-Verfeinerung

### Ergebnisse

- ① Datensammlung
  - Diffraktometer
  - Typische Images
  - Indizierung
  - Meßstrategien und -parameter
- ② Datenreduktion
  - Erfassung integraler Intensitäten
  - LORENTZ-Korrektur
  - Polarisations-Korrektur
  - Absorptionskorrektur
- ③ Symmetrie im realen/reziproken Raum
  - Nicht-*I*-gewichtetes reziprokes Gitter
  - FRIEDEL'sches Gesetz
  - LAUE-Klassen, absolute Strukturen
  - Systematische Auslöschungen
- ④ Etwas Mathematik
- ⑤ **Strukturlösung**
  - PATTERSON-Methode
  - Direkte Methoden
  - Charge-Flipping**
- ⑥ Strukturverfeinerung
- ⑦ Ergebnisse
- ⑧ Literatur, Programme, Datenbanken

10.

## Einkristallstrukturbestimmung

### Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

### Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

### Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

### Etwas Mathe

### Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

### S.-Verfeinerung

### Ergebnisse

# Charge-Flipping: Idee und Algorithmus

- ▶ G. Oszlanyi, A. Sütő (2004), L. Palatinus (Programm **SUPERFLIP**)

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Charge-Flipping: Idee und Algorithmus

- ▶ G. Oszlanyi, A. Sütő (2004), L. Palatinus (Programm **SUPERFLIP**)
- ▶ **Ansatz/Idee**
  - ▶ die Elektronendichte darf an keinem Ort  $\vec{x}$  negativ sein ( $\rho_{\vec{x}} > 0$ )

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Charge-Flipping: Idee und Algorithmus

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

## Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

## Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

## Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

## Etwas Mathe

## Strukturlösung

PATTERSON-Methode

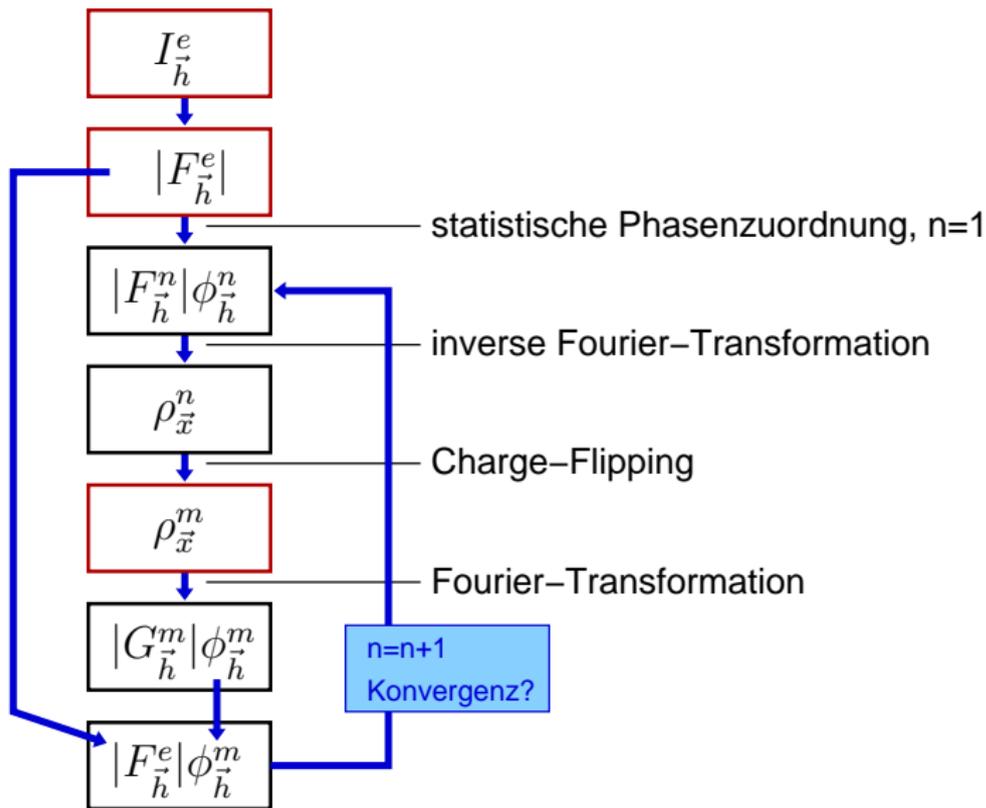
Direkte Methoden

CF-Methode

## S.-Verfeinerung

## Ergebnisse

# Charge-Flipping: Flowchart



10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

- ① Datensammlung
  - Diffraktometer
  - Typische Images
  - Indizierung
  - Meßstrategien und -parameter
- ② Datenreduktion
  - Erfassung integraler Intensitäten
  - LORENTZ-Korrektur
  - Polarisations-Korrektur
  - Absorptionskorrektur
- ③ Symmetrie im realen/reziproken Raum
  - Nicht-*I*-gewichtetes reziprokes Gitter
  - FRIEDEL'sches Gesetz
  - LAUE-Klassen, absolute Strukturen
  - Systematische Auslöschungen
- ④ Etwas Mathematik
- ⑤ Strukturlösung
  - PATTERSON-Methode
  - Direkte Methoden
  - Charge-Flipping
- ⑥ **Strukturverfeinerung**
- ⑦ Ergebnisse
- ⑧ Literatur, Programme, Datenbanken

10.

## Einkristallstrukturbestimmung

### Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

### Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

### Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

### Etwas Mathe

### Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

### S.-Verfeinerung

### Ergebnisse

# Verfeinerung der Atomparameter (Least-Squares-Verfahren)

- ▶ Lageparameter  $\vec{x}_j$  (relativ wenige) gegen beobachtete Strukturformfaktoren  $F_{\vec{h}}$  (sehr viel mehr) per L.S. verfeinerbar:

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

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Verfeinerung der Atomparameter (Least-Squares-Verfahren)

- ▶ Lageparameter  $\vec{x}_j$  (relativ wenige) gegen beobachtete Strukturfaktoren  $F_{\vec{h}}$  (sehr viel mehr) 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  $\rho_{\vec{x}}$ :

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

## Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

## Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

## Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

## Etwas Mathe

## Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

## S.-Verfeinerung

## Ergebnisse

# Verfeinerung der Atomparameter (Least-Squares-Verfahren)

- ▶ Lageparameter  $\vec{x}_j$  (relativ wenige) gegen beobachtete Strukturformfaktoren  $F_{\vec{h}}$  (sehr viel mehr) 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  $\rho_x$ :

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

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

- ▶  $F_{\vec{h}}^{\text{obs}} - F_{\vec{h}}^{\text{calc}}$  sind Fourierkoeffizienten der periodischen Funktion  $\Delta\rho_x$ :

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

## Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

## Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

## Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

## Etwas Mathe

## Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

## S.-Verfeinerung

## Ergebnisse

# Beispiel-Input (Programm SHELXL)

```
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
```

10.

Einkristallstruk-  
turbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Beispiel-Output (Programm SHELXL)

```
...
V =      174.61      F(000) =      272.0      Mu = 28.02 mm-1      Cell Wt = 634.52      Rho = 6.034
...
  h   k   l       Fo^2      Sigma      Why rejected
-1   2   1       28.35      6.28      observed but should be systematically absent
....
-2   4   3       21.40      4.31      observed but should be systematically absent

  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
```

10.

Einkristallstruk-  
turbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Beispiel-Output (Programm SHELXL)

Least-squares cycle 10      Maximum vector length = 511      Memory required = 1163 /  
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	U33	U23	U13	U12
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	0.00115					

Final Structure Factor Calculation for SrIn      P63/mmc

Total number of l.s. parameters = 4      Maximum vector length = 511      Memory required = 1159 /  
wR2 = 0.2099 before cycle 11 for 109 data and 0 / 4 parameters  
R1 = 0.0531 for 104 Fo > 4sig(Fo) and 0.0550 for all 109 data

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

25057  
Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Ueq  
Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Asymmetrien

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

# Beispiel-Output (Programm SHELXL)

## 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/A<sup>3</sup>, Highest memory used = 1227 / 9503

## Fourier peaks appended to .res file

	x	y	z	sof	U	Peak	Distances to nearest atoms (including symmetry equivalents)								
Q1	1	0.8009	0.6019	0.1047	0.50000	0.05	0.79	1.26	IN1	2.08	SR1	2.79	IN1	3.04	IN1
Q2	1	0.5368	0.0735	0.1205	0.50000	0.05	0.78	1.28	IN1	2.21	IN1	2.73	SR1	2.91	IN1
Q3	1	0.5916	0.1832	0.1908	0.50000	0.05	0.75	1.34	IN1	2.22	IN1	2.67	SR1	2.94	IN1

\$\$

10.

Einkristallstrukturbestimmung

Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

DEBYE'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

symmetrisches Gitter

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

## ▶ 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)

## Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

## Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

## Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

## Etwas Mathe

## Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

## S.-Verfeinerung

## Ergebnisse

## ► 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)
- ...

## Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

## Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

## Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

## Etwas Mathe

## Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

## S.-Verfeinerung

## ▶ 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
- ▶ ...

## Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

## Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

## Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

## Etwas Mathe

## Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

## S.-Verfeinerung

## ▶ 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)

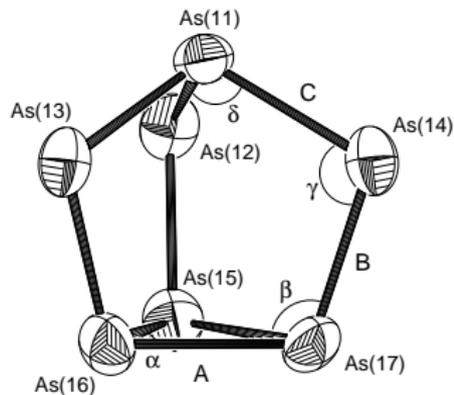
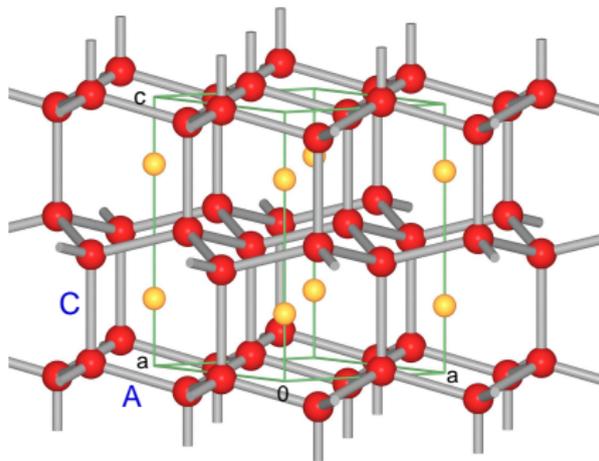
## ▶ in Files mit diversen Formaten

- ▶ **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



Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

Etwas Mathe

Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

S.-Verfeinerung

Ergebnisse

- ① Datensammlung
  - Diffraktometer
  - Typische Images
  - Indizierung
  - Meßstrategien und -parameter
- ② Datenreduktion
  - Erfassung integraler Intensitäten
  - LORENTZ-Korrektur
  - Polarisations-Korrektur
  - Absorptionskorrektur
- ③ Symmetrie im realen/reziproken Raum
  - Nicht-*I*-gewichtetes reziprokes Gitter
  - FRIEDEL'sches Gesetz
  - LAUE-Klassen, absolute Strukturen
  - Systematische Auslöschungen
- ④ Etwas Mathematik
- ⑤ Strukturlösung
  - PATTERSON-Methode
  - Direkte Methoden
  - Charge-Flipping
- ⑥ Strukturverfeinerung
- ⑦ Ergebnisse
- ⑧ Literatur, Programme, Datenbanken

10.

## Einkristallstrukturbestimmung

### Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

### Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

### Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

### Etwas Mathe

### Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

### S.-Verfeinerung

### Ergebnisse

## ▶ Literatur/Programme

- ▶ W. Massa: Einführung in die Kristallstrukturanalyse, Springer.
- ▶ G. H. Stout, L. H. Jensen: X-Ray Structure Determination, Wiley Inters.
- ▶ C. Giacovazzo (ed.), Fundamentals of Crystallography, IUCr, Oxford Science Publ.
- ▶ G. Phillips, University of Wisconsin, Madison: **XRyView5.0**
- ▶ G. Chapuis, Lausanne: **DIFFRACTOGRAM**
- ▶ R. B. Neder, Th. Proffen: **DISCUS** (momentan offline!)

## Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

## Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

## Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

## Etwas Mathe

## Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

## S.-Verfeinerung

## Ergebnisse

## ▶ Literatur/Programme

- ▶ W. Massa: Einführung in die Kristallstrukturanalyse, Springer.
- ▶ G. H. Stout, L. H. Jensen: X-Ray Structure Determination, Wiley Inters.
- ▶ C. Giacovazzo (ed.), Fundamentals of Crystallography, IUCr, Oxford Science Publ.
- ▶ G. Phillips, University of Wisconsin, Madison: **XRyView5.0**
- ▶ G. Chapuis, Lausanne: **DIFFRACTOGRAM**
- ▶ R. B. Neder, Th. Proffen: **DISCUS** (momentan offline!)

## ▶ Programme

- ▶ Messungen und Datenreduktion: jeweils Hersteller-eigene Programme
- ▶ Struktur-Lösung/Verfeinerung: **SHELX(S/L)** (G. Sheldrick, Göttingen)
- ▶ alternativ z.B. **JANA2020** (V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, Prag)
- ▶ viele Auswertetools, Zeichenprogramme usw. (s.a. Links auf Web-Seite)

### Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

### Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

### Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

### Etwas Mathe

### Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

### S.-Verfeinerung

### Ergebnisse

## ▶ Literatur/Programme

- ▶ W. Massa: Einführung in die Kristallstrukturanalyse, Springer.
- ▶ G. H. Stout, L. H. Jensen: X-Ray Structure Determination, Wiley Inters.
- ▶ C. Giacovazzo (ed.), Fundamentals of Crystallography, IUCr, Oxford Science Publ.
- ▶ G. Phillips, University of Wisconsin, Madison: **XRyView5.0**
- ▶ G. Chapuis, Lausanne: **DIFFRACTOGRAM**
- ▶ R. B. Neder, Th. Proffen: **DISCUS** (momentan offline!)

## ▶ Programme

- ▶ Messungen und Datenreduktion: jeweils Hersteller-eigene Programme
- ▶ Struktur-Lösung/Verfeinerung: **SHELX(s/L)** (G. Sheldrick, Göttingen)
- ▶ alternativ z.B. **JANA2020** (V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, Prag)
- ▶ viele Auswertetools, Zeichenprogramme usw. (s.a. Links auf Web-Seite)

## ▶ Datenbanken

- ▶ **ICSD** (Inorganic Crystal Structure Database) (AC, im Uni-Netz)
- ▶ Pearson's Crystal Data (AC, nur PC in der Bibl.)
- ▶ **CSD** (Cambridge Crystallographic Database) (Organik, Metallorganik) (Uni-Netz)
- ▶ **PDB** (Protein Database) (frei)

## Datensammlung

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

## Datenreduktion

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

## Symmetrie

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

## Etwas Mathe

## Strukturlösung

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

## S.-Verfeinerung

## Ergebnisse

# DANKE

M. Ade, C. Röhr

**Datensammlung**

Diffraktometer

Images

Indizierung

Meßstrategien

**Datenreduktion**

Integration

LORENTZ-Korrektur

Polarisations-K.

Absorptions-K.

**Symmetrie**

Reziprokes Gitter

FRIEDEL'sches Gesetz

LAUE-Klassen

Auslöschungen

**Etwas Mathe****Strukturlösung**

PATTERSON-Methode

Direkte Methoden

CF-Methode

**S.-Verfeinerung****Ergebnisse**