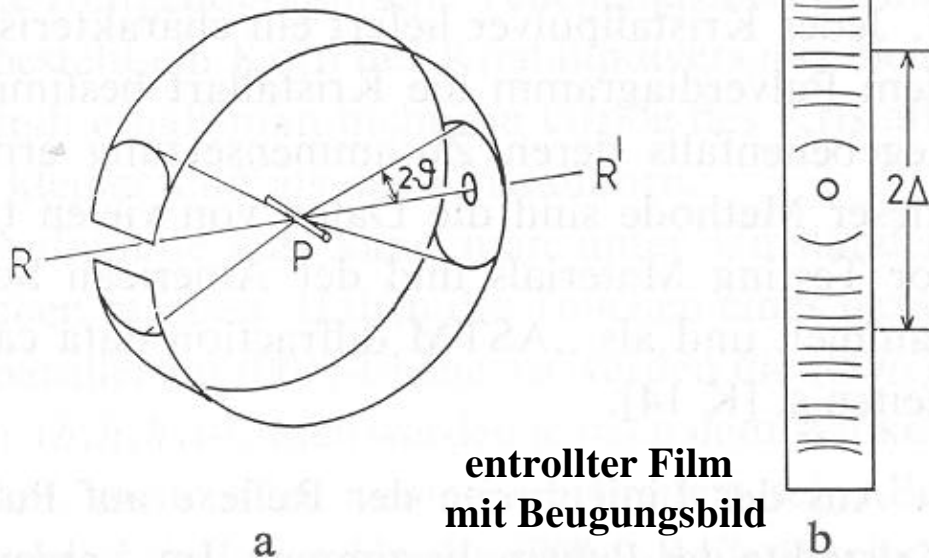


# Einfache Beugungsmethoden

## **Pulvermethode**

Das Pulververfahren wurde bereits von Debye und Scherrer 1916 eingeführt (**Debye-Scherrer Verfahren**). Bei diesem Verfahren besteht die Probe aus einem pulverförmigen kristallinen Material. Ist ein einzelnes Kristallit des Pulvers (zufällig) so orientiert, dass einer seiner Netzebenen einen geeigneten Winkel  $\theta$  mit dem primären Röntgenstrahl einschließt (Erfüllung der Bragg'schen Bedingung), so kann ein entsprechender Reflex auftreten.

### **Schematische Anordnung zur Herstellung einer Pulveraufnahme**



Alle weiteren Kristallite, die auch diese Bedingung erfüllen tragen zur Gesamtheit der Strahlenbündel bei. Die reflektierten Strahlen erzeugen dabei einen Strahlenkegel (Öffnungswinkel zur Strahlachse  $2\theta$ ), der koaxial zum einfallenden Röntgenstrahl liegt. Das gemessene **Pulverdiagramm** zeigt die charakteristischen Debye-Scherrer Ringe bzw. Linien.

## Die Pulvermethode

Wegen der zufälligen Orientierung der Kristallite werden bei einer Pulverprobe auch Reflexe anderer Netzebenenabstände beobachtet (wenn die Bragg'sche Bedingung erfüllt ist).

- Information aus Pulveraufnahmen: Liste der  $d_{h,k,l}$  – Werte
- Probleme mit eindeutiger Zuordnung: Linien mit ungleichen Millerschen Indizes können gleiche  $d_{h,k,l}$  – Werte haben.
- Schwierigkeit bzw. Unmöglichkeit den Bravais Gittertyp zu bestimmen.
- das Fehlen jeglicher Symmetrieinformation

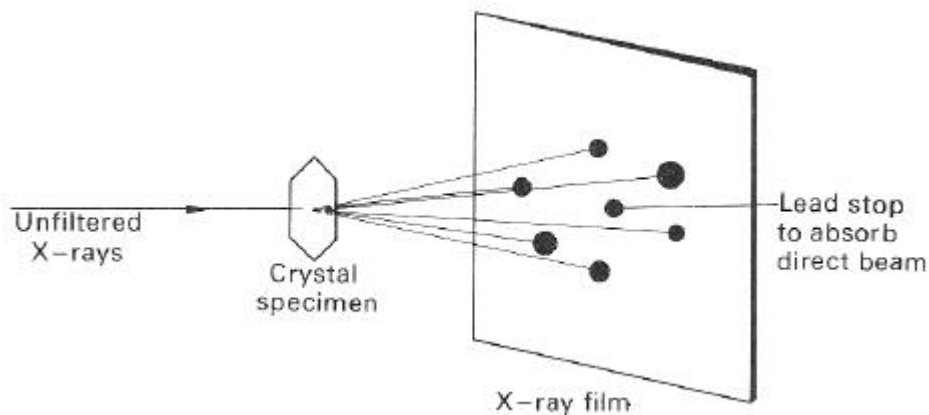
Trotz der genannten Schwierigkeiten können **Pulveraufnahmen eine große praktische Bedeutung haben:**

- Präzisionsmessungen von Gitterkonstanten (Fehler in der Genauigkeit zum Teil kleiner als 0.02 – 0.002 % !)
- Mit Pulveraufnahmen kann einfach bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden (z.B. Nachweis von Phasenumwandlungen)
- Jedes Kristallpulver liefert ein charakteristisches Pulverdiagramm (Bestimmung der Zusammensetzung von Mischpulvern, Identifikation von Substanzen)
- Aus der Linienbreite der Reflexe einer Pulveraufnahme kann man die Korngröße der Kristallite bestimmen.

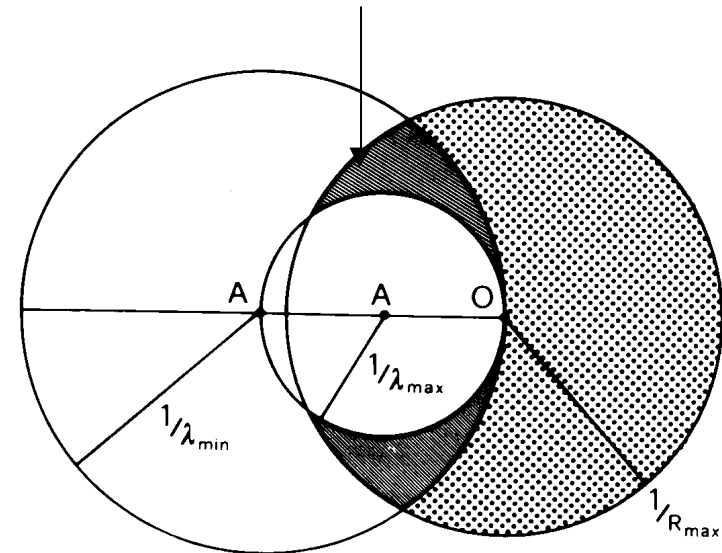
# Das Laueverfahren

Die einfachste Methode den reziproken Raum eines Einkristalls zu untersuchen, stellt die Laue-Methode dar. Aufgrund des breiten Wellenlängenbandes ist die Zuordnung der Reflexintensitäten i.A. schwierig. Die Bedeutung der Laue-Aufnahme liegt jedoch darin, dass man aus ihr die **Punktsymmetrie-Elemente parallel zum Primärstrahl ablesen** kann.

## Geometrie der Laue-Aufnahme mit flachem Film



## Bereich des „angeregten“ rez. Raumes



- Verwendung polychromatischer Strahlung ( $\lambda_{\min} - \lambda_{\max}$ ; z.B. vom Synchrotron)
- Erfassung eines rel. großen Volumen des reziproken Raums mit einer Beugungsaufnahme (wichtig für zeitaufgelöste Studien)
- Sehr komprimiertes Beugungsbild (hohe Reflexdichte, => Reflexüberlapp)

## Die Drehkristall-Methode

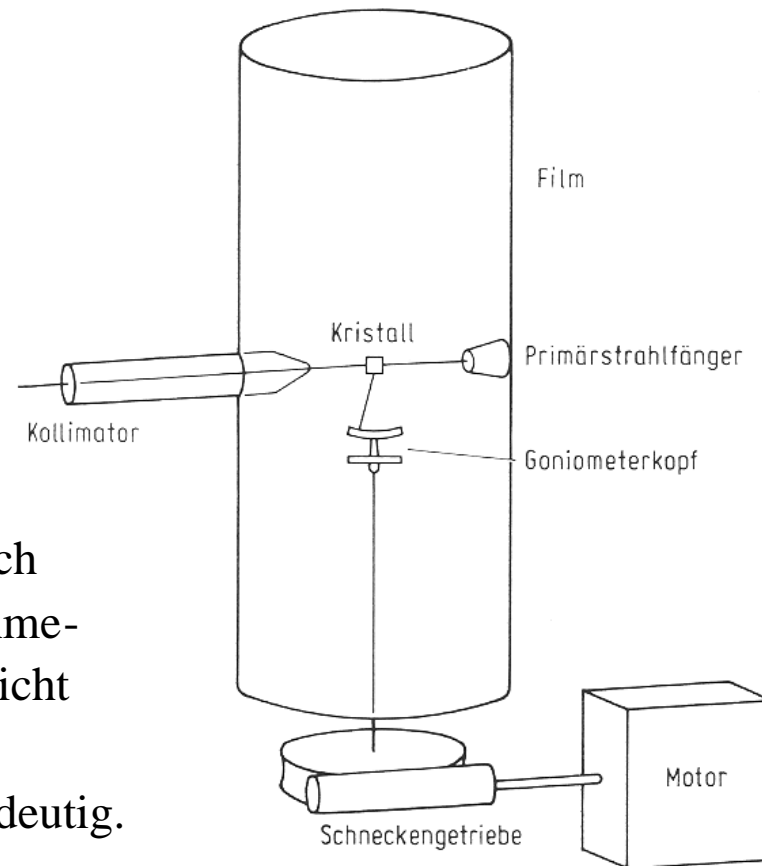
Für eine Drehkristall-Aufnahme wird ein Einkristall so auf eine Drehachse montiert, dass eine kristallographische Achse oder eine andere ausgewählte Gittergerade mit der Drehachse zusammenfällt. Dreht man den Kristall um die Drehachse, so kommen nacheinander die Netzebenen in eine reflexionsfähige Lage. Die Reflexe, die auf einem (zylindrischen) Film aufgezeichnet werden, liegen auf sogenannten „Schichtlinien“.

### **Symmetrieinformationen:**

Das Beugungsbild ist immer symmetrisch bezüglich des Äquators. Dies ist eine Eigenschaft der Aufnahme-Technik => Symmetrieinformationen können so nicht über den Kristall gewonnen werden.

Indizierung des Gitters ist nicht in allen Fällen eindeutig.  
=> Weissenberg - / Präzessions- Aufnahmen

### **Schematischer Aufbau einer Drehkristallkamera**



## Die Drehkristall-Methode

### Die Kristallrotation im zylindrischen Film

$d_f$ : Abstand zwischen der 0-ten und der n-ten Ebenenlinie

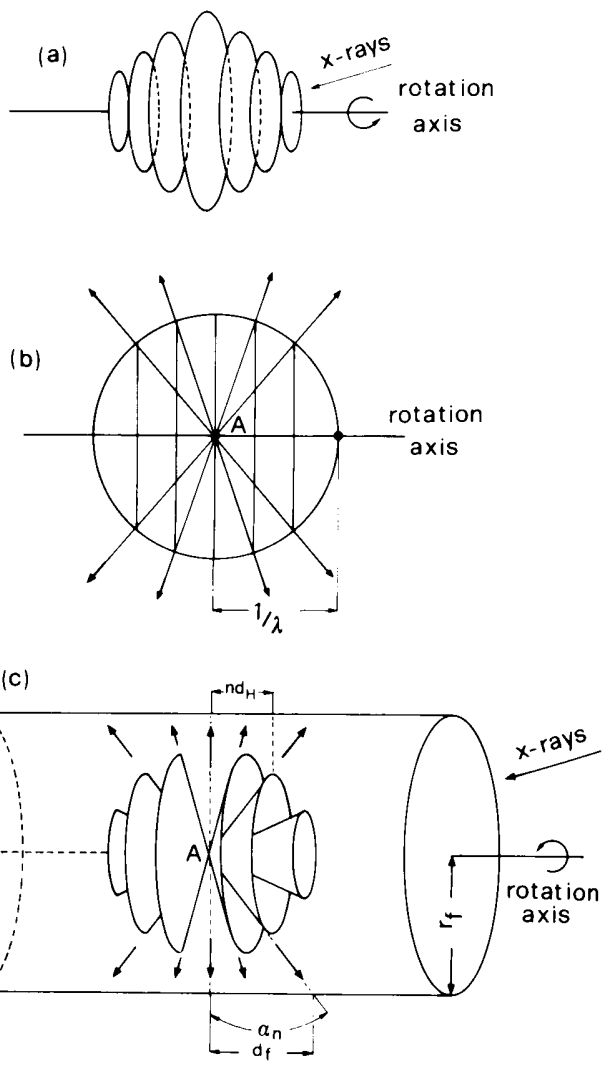
$r_f$ : Radius der Filmkassette

$d_H$ : Periodischer Abstand zwischen den Ebenen

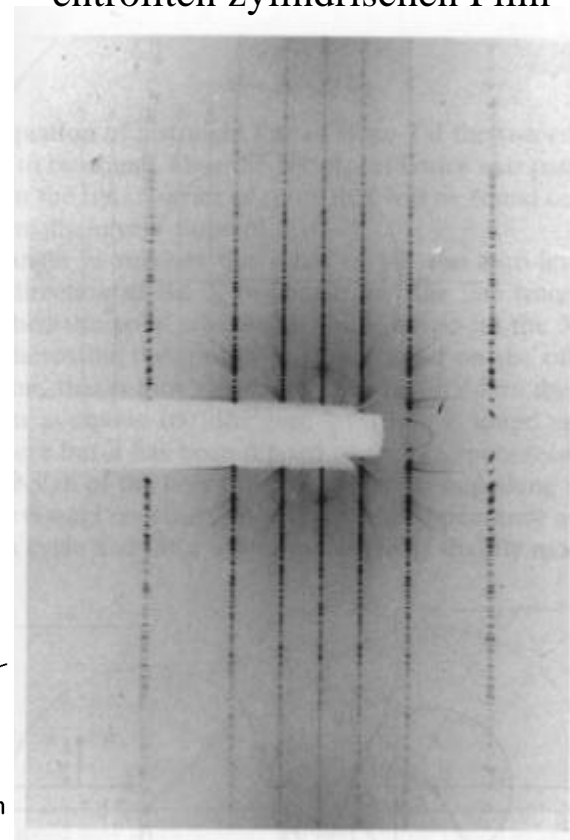
$$\tan \alpha_n = \frac{d_f}{r_f}$$

$$\sin \alpha_n = \frac{nd_H}{l^{-1}}$$

$$d_H = \frac{\sin \alpha_n}{nl} = \frac{1}{nl} \sin \left[ \tan^{-1} \frac{d_f}{r_f} \right]$$

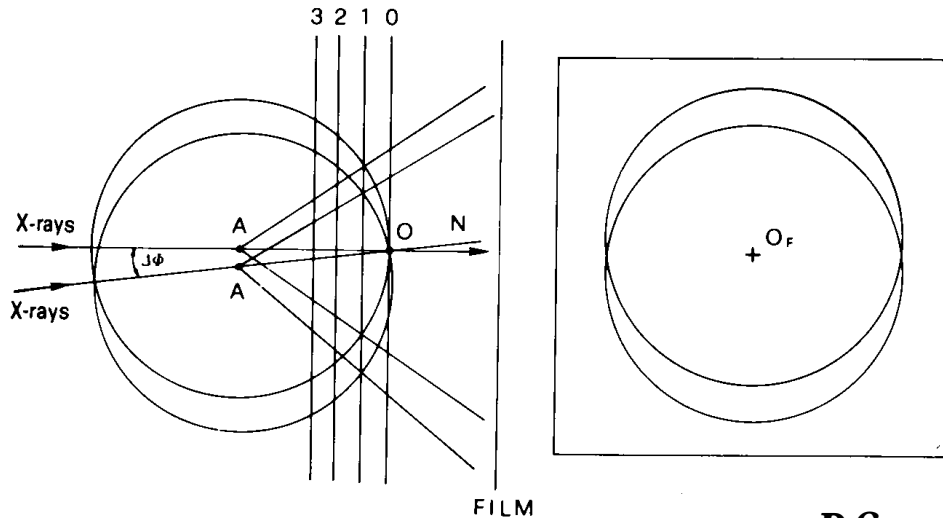


Beugungsbild auf einem entrollten zylindrischen Film



# Die Drehkristall-Methode

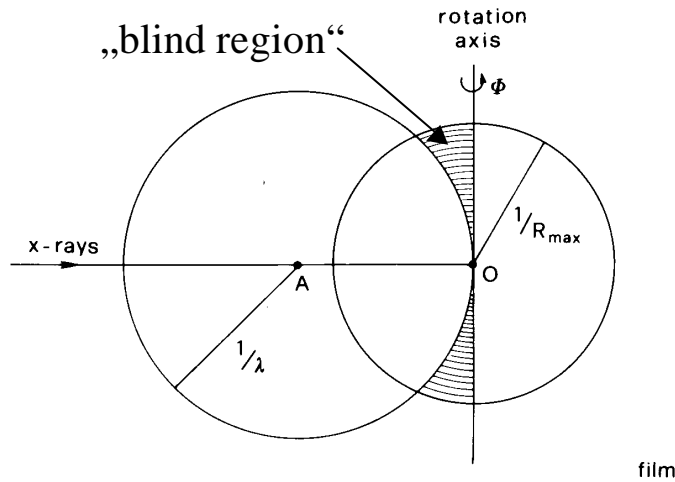
## Das Drehkristallverfahren



- Planarer Film
- In der Praxis wird der Kristall um eine Gitterachse gedreht

Bestimmung des angemessenen Drehwinkels während der Aufnahme

$$\Delta f_{\max} \leq |\mathbf{G}^*| / R_{\max}^* - \Delta$$



$\Delta f_{\max}$ : größter erlaubter Drehwinkel ohne Reflexüberlapp auf dem Film

$R_{\max}^*$ : maximale Auflösung (im reziproken Raum); hängt vom Beugungsvermögen des Kristalls ab

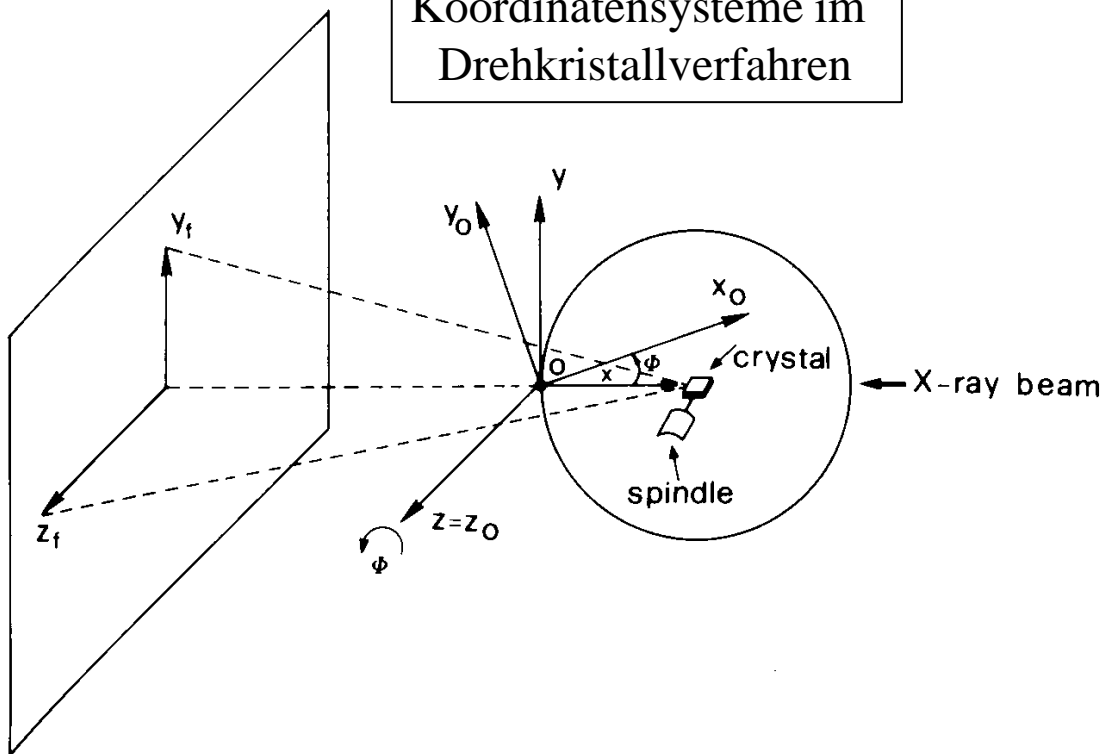
$\mathbf{G}^*$ : zugehöriger reziproker Gittervektor

$\Delta$ : Reflexionsbereich (Mosaizität, Strahldivergenz, Wellenlängenunschärfe)

Beispiel:  $\Delta f_{\max} \sim 1^\circ$  für Proteinkristalle, mit  $1/R_{\max}^* : 2.5 \text{ \AA}$ ,  $\mathbf{G}^* : 1/100 \text{ \AA}$  und  $\Delta = 0.4^\circ$

# Die Drehkristall-Methode

Koordinatensysteme im Drehkristallverfahren



## Koordinatensysteme

- Kristallsystem  $(x_0, y_0, z_0)$
- Laborsystem  $(x, y, z)$
- Filmsystem  $(y_f, z_f)$

Reziproker Gittervektor

$$\mathbf{G}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

Orthogonales Kristallsystem

$$x_0 = h\mathbf{a}_x^* + k\mathbf{b}_x^* + l\mathbf{c}_x^*$$

$$y_0 = h\mathbf{a}_y^* + k\mathbf{b}_y^* + l\mathbf{c}_y^*$$

$$z_0 = h\mathbf{a}_z^* + k\mathbf{b}_z^* + l\mathbf{c}_z^*$$

Laborsystem

$$x = x_0 \cos \mathbf{f} + y_0 \sin \mathbf{f}$$

$$y = y_0 \cos \mathbf{f} - x_0 \sin \mathbf{f}$$

$$z = z_0$$

Bei Kenntnis des Kristall-Filmabstandes kann die 2-D Projektion (unverzerrt) des Laborsystems im Filmsystem beschrieben werden.

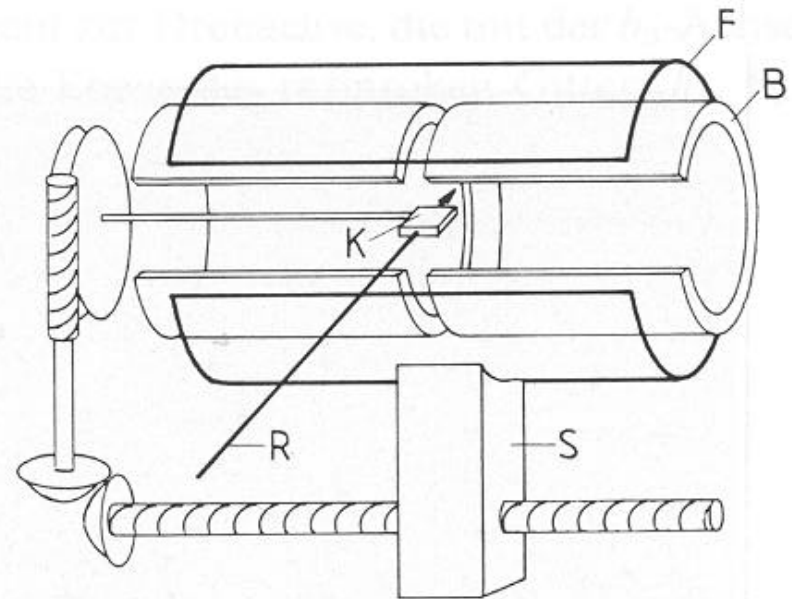
## Die Weissenberg-Aufnahme

Bei der Weissenberg-Aufnahme, die unter Anwendung monochromatischer Strahlung entsteht, geht man von derselben Anordnung wie bei der Drehkristall-Methode aus, nur dass im wesentlichen zwei Änderungen vorgenommen werden:

- (1) Zwischen Kristall und Film befindet sich eine ortsfeste Blende. Diese zylindrische Blende besitzt einen Schlitz, der so eingestellt wird, dass **nur Reflexe einer bestimmten Schichtlinie** durch den Schlitz auf den Film gelangen können.
- (2) Der Film wird bei der Drehung des Kristalls parallel zur Zylinderachse verschoben (synchron mit einem festen Verhältnis), wobei immer die Achse des Filmzylinders mit der Drehachse des Kristalls zusammenfällt.

Bei der Weissenberg-Methode wird der Film synchron zur Kristalldrehung translatiert, so dass die **Beugungsreflexe einer Schichtlinie auf zwei Filmkoordinaten (x,y) verteilt** werden.

**Schematische Anordnung zur Herstellung einer Weissenberg-Aufnahme**



K: Kristall  
R: Röntgenstrahl  
B: Blende  
F: Film  
S: Schlitten







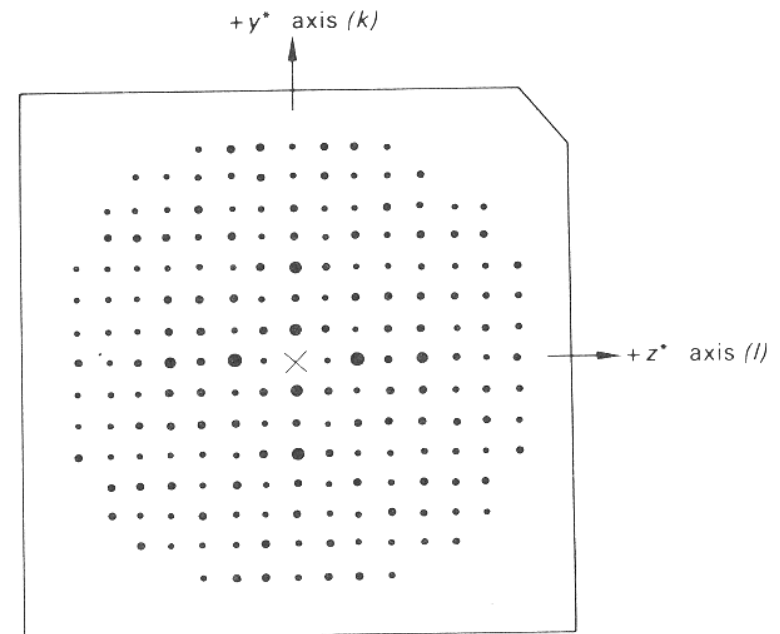
## Die Präzessions-Aufnahme

Die Präzessions-Aufnahmen bilden eine unverzerrte Projektion eines reziproken Gitternetzes ab.

- Dieses projizierte Gitter lässt sich leicht indizieren.
- Eventuell auftretende Auslöschungen sind sich leicht beobachtbar.
- Die wirkliche Kristallsymmetrie lässt sich gut aus den Präzessions-Aufnahmen bestimmen.
- Einfache Bestimmung der Gitterkonstanten.

Die Präzessions-Aufnahme hat somit Vorteile gegenüber der Weissenberg-Aufnahme (unverzerrte Abbildung). In der Praxis sind Präzessions-Aufnahmen aber wegen der komplexen Mechanik bei der Aufnahme mit größerem Aufwand verbunden als Weissenberg-Aufnahmen.

### Präzession-Aufnahme eines orthorhombischen Kristalls



- Präzessionsbewegung erfolgt um die a-Achse
- Unverzerrte Darstellung des reziproken  $0,k,l$  Gitternetzes
- Vergrößerung des rez. Gitters durch die Kristall-Film Distanz (hier 60.0 mm)

## Erschließung des reziproken Raums

Für eine effektive und systematische Erschließung des reziproken Raums sind weder die Weissenberg- noch die Präzessions-Methode besonders geeignet. Für die **endgültige Datensammlung** wird im Rahmen der Strukturbestimmung letztlich meist die Drehkristall-Methode (mit planarem Detektor) benutzt:

### **Weissenberg- und Präzessions-Methode:**

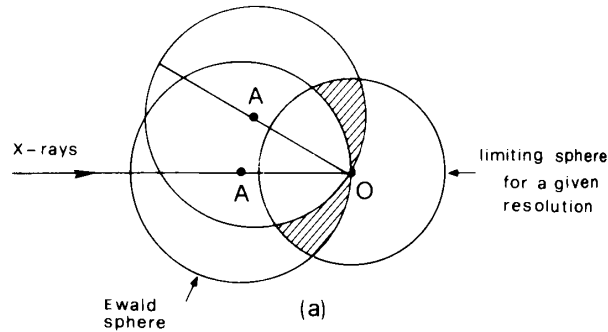
Sie haben den Vorteil, einfach und systematisch einen ausgewählten Bereich des Gitters abzubilden und eine einfache Reflexindizierung für diesen Bereich zu ermöglichen. Auch ist die Bestimmung des Bavaisgitters, der Gitterkonstanten und der Symmetrie-Elemente leicht möglich. Der Nachteil für die Datensammlung besteht in der Tatsache, dass immer nur ein beschränkter Teil des reziproken Gitters auf dem Film registriert wird. Ein vollständiger Datensatz würde somit sehr viele Beugungsaufnahmen erfordern (z.T. Probleme mit Strahlungsschäden).

### **Drehkristall-Methode:**

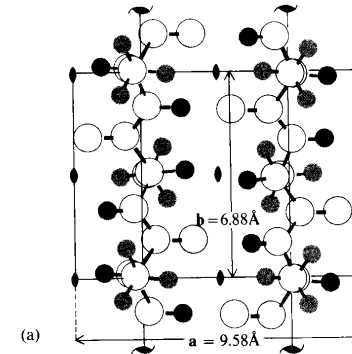
- Effektive und schnelle Erschließung des reziproken Raums.
- Reflexe aller Gitterebenen tragen prinzipiell gleichzeitig zu einer Beugungsaufnahme bei.
- Die Indizierung des Gitters kann häufig im Nachhinein mit Rechnergestützten Analyse - Programmen erfolgen („post-indexing“-Verfahren).

# Beugungsbilder und Auflösung

## Auflösung im Drehkristallverfahren

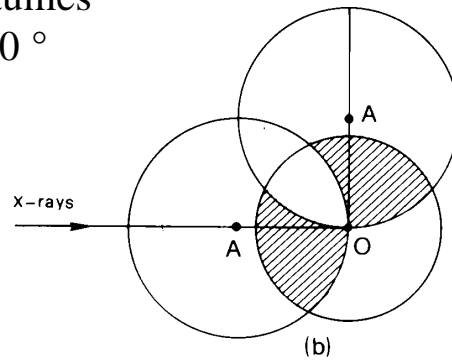


## Einfluss der Auflösung auf die Elektronendichtekarte einer Struktur



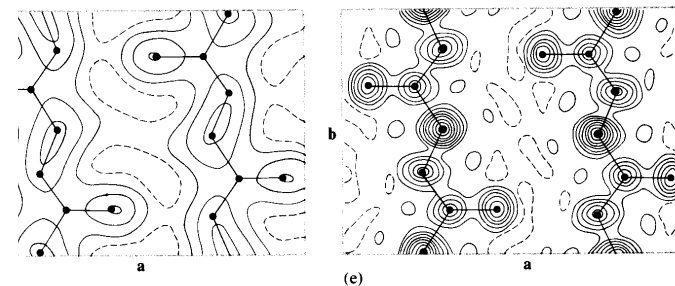
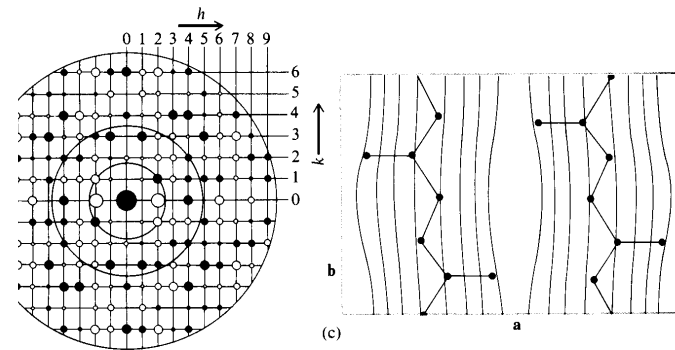
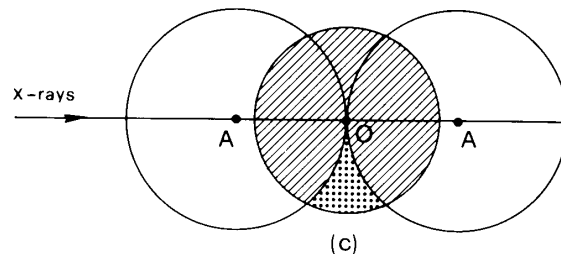
**Auflösung**  
 (Kreise in b)  
 4 Å (c)  
 2 Å (d)  
 1 Å (e)

Volumen des reziproken Raumes  
 (quergestreift) bei 30°, 90°  
 und 180° Rotation.



## Auswahl der Drehachse

- hohe Symmetrie
- Achse mit größtem Zellparameter
- Kristallmorphologie



## Beugungsintensitäten und Korrekturfaktoren

### Lorentz Korrektur

Eine konstante Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  bei der Kristalldrehung hat für verschieden reziproke Gitterpunkte unterschiedliche Verweildauern dieser Gitterpunkte beim Durchdringen der Ewaldkugel zur Folge. Dies hat einen Einfluss auf die Reflexintensität. Daher müssen die Reflexe entsprechend ihrer „effektiven Bahngeschwindigkeit“  $V_n$  skaliert werden. Für diesen Korrekturfaktor  $L$  gilt:

$$L = \frac{w}{V_n}$$

Komponente entlang der Ewald-Kugel:

$$V = |\mathbf{r}^*|w$$

$$V_n = |\mathbf{r}^*|w \cdot \cos q$$

$$V_n = |\mathbf{r}^*|w \cdot \cos q$$

$$|\mathbf{r}^*| = \frac{1}{d} = 2 \sin q / l$$

$$V_n = \frac{w}{l} \cdot 2 \sin q \cos q$$

$$L = (2 \sin q \cos q)^{-1} \\ = (\sin 2q)^{-1}$$

Lorentz Korrekturfaktor

$$L = (\sin 2q)^{-1}$$

### Polarisations-Korrektur

Wie die Lorentz Korrektur, so wirkt auch die Polarisation des Primärstrahls auf die Intensität des gebeugten Strahls in Abhängigkeit vom Beugungswinkel  $\theta$ .

Polarisations-Korrekturfaktor

$$P = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2q)$$

(für unpolarisierte Strahlung)

Die Verwendung von **Synchrotron Strahlung** oder von **reflektierenden bzw. beugenden Monochromator- bzw. Fokussier-Elementen** hat i.A. **polarisierte Strahlung** zur Folge. Auch für diese Fälle kann ein geeigneter Polarisationsfaktor berechnet werden.

# Korrekturfaktoren und Strahlenschäden

## Absorptionsfaktor

Die Absorption im Kristall kann mit dem einfachen Absorptionsgesetz beschrieben werden:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\mu x}$$

Neben dem linearen Absorptionskoeffizient  $\mu$  (diese Werte sind in Tabellen nachschlagbar) gibt es auch eine Abhängigkeit von der durchstrahlten Strecke  $x$ . Diese ist wiederum abhängig vom Beugungswinkel  $\theta$ .

## Extinktionsfaktor

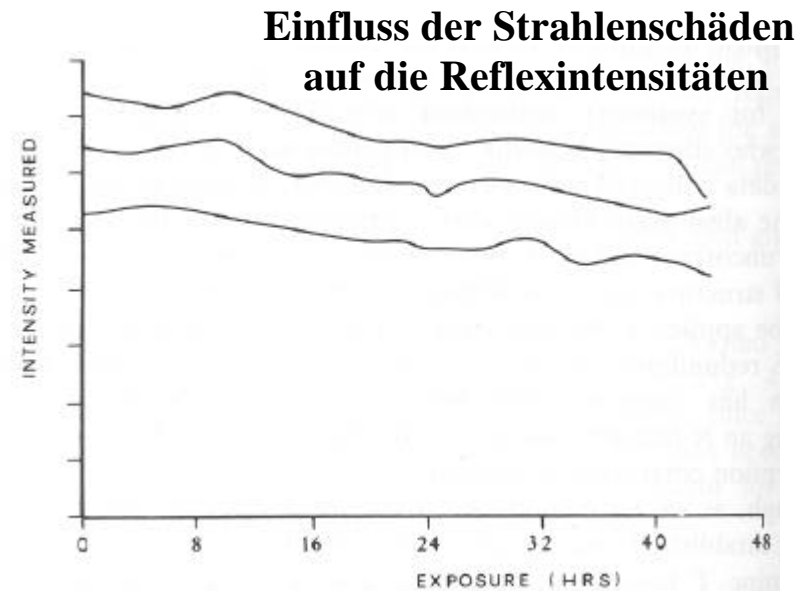
Die Abschwächung des durchdringenden Strahls wird nicht nur durch Absorption im Kristall hervorgerufen. Vielmehr wird auch Energie des Primärstrahls in den gebeugten Strahl übertragen.

- primäre Extinktion (für begrenzten Idealkristall)
- sekundäre Extinktion (für Mosaikkristall)

## Strahlenschäden

Je nach Intensität des Primärstrahls können sich die Reflexintensitäten bei längerer Belichtungsdauer ändern. Es können folgende Effekte auftreten:

- Erhöhung der Mosaizität
  - Verlust von Nah- und/oder Fernordnung
- => i.A. Abnahme der Intensitäten bei zunehmender Dauer der Belichtung



## Statistische Analyse der Strukturfaktoramplituden

Die gemessenen Strukturfaktoren bzw. die Reflexintensitäten sind nicht auf einer absoluten, sondern auf einer relativen Intensitätsskala. Unter der Annahme einer isotropen thermischen Bewegung, die für alle Atome gleich sei, gilt:

$$|F|_{obs}^2 = K |F^*|^2 \exp(-2Bs^2)$$

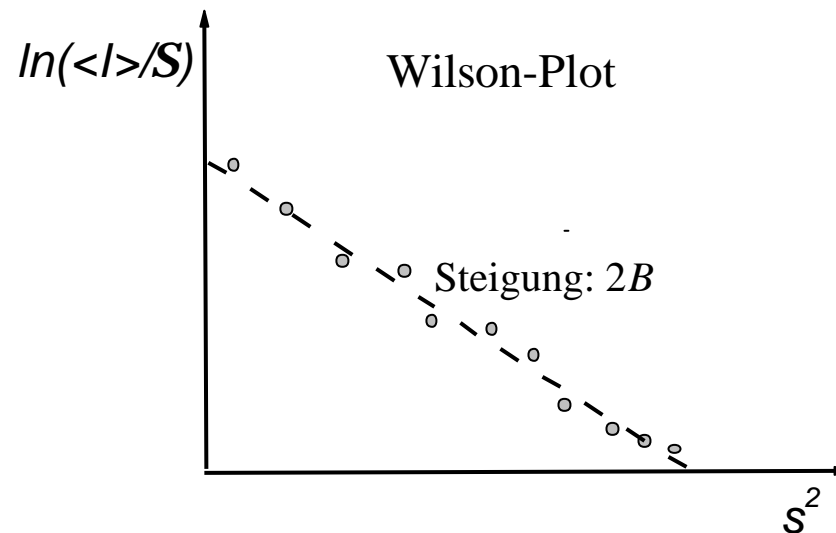
Hierbei ist  $K$  ein Skalierungsfaktor,  $|F^*|$  die Strukturfaktoramplitude auf einer absoluten Intensitätsskala,  $B$  ein globaler isotroper Temperaturfaktor und  $|s| = \sin \theta / \lambda$ . Eine experimentelle Bestimmung von  $K$  und  $B$  kann über den **Wilson-Plot** erfolgen.

Beobachtete Intensitäten werden in Intervalle von  $s$  zusammen gefasst, in denen sich  $f_j$  mit  $s$  kaum verändert.

$$\begin{aligned} \langle |F|_{obs}^2 \rangle_s &= K \langle |F^*|^2 \rangle_s \exp(-2B \langle s^2 \rangle) \\ &= K \sum_s \exp(-2B \langle s^2 \rangle) \end{aligned}$$

$$\longrightarrow \ln \left( \frac{\langle |F_{obs}|^2 \rangle}{\sum_s} \right) = \ln K - 2B \langle s^2 \rangle$$

mit 
$$\sum_s = \sum_{j=1}^N f_j^2$$





## Beugungsintensitäten und relative Skalierung

Der Gesamtdatensatz besteht im Allgemeinen aus eine Anzahl von  $i$  Unterdatensätzen (z.B. die verschiedenen belichteten Filme) welche nicht notwendigerweise unter exakt den gleichen Bedingungen aufgenommen wurden (z.B. durch Änderungen in der Strahlintensität, der Kristallmosaizität, etc.). Für die endgültige Strukturbestimmung ist **nicht die absolute Intensität der einzelnen Reflexe von Bedeutung, sondern nur die relative Intensität**. Aus diesem Grund muss und kann eine Skalierung zwischen den Unterdatensätzen erfolgen. Dafür wird der folgende Skalierungsfaktor benutzt:

$$\mathbf{j}_{h,k,l}^i = \sqrt{V_{h,k,l}^i} (K_i \cdot I_{h,k,l}^i - I_{h,k,l})$$

$V_{h,k,l}^i$  : statistisches Gewicht der Beobachtung im Unterdatensatz  $i$   
 $I_{h,k,l}^i$  : Intensität im Unterdatensatz  $i$   
 $I_{h,k,l}$  : Mittelwert der Intensität  
 $K_i$  : relativer Skalierungsfaktor

Die Skalierung zwischen den Datensätzen erfolgt dann über redundante und/oder Symmetrie-äquivalente Reflexe. Diese Reflexe haben definitionsgemäß zueinander die gleiche Intensität. Mit Hilfe des sogenannten **R-Wertes** („reliability-factor“) kann die **Güte der Skalierung und die Richtigkeit der Indizierung** bestimmt werden:

$$R = \frac{\sum_{h,k,l} \sum_i \langle I_{h,k,l} - I_{h,k,l}^i \rangle}{\sum_{h,k,l} \sum_i \langle I_{h,k,l}^i \rangle}$$

# Bestimmung einer molekularen Struktur mit der Röntgenkristallographie

## **Allgemeine Überlegungen zur Strukturbestimmung**

Ziel: Bestimmung des Typs und der Lage eines jeden Atoms in der Einheitszelle

- Hierfür stehen im Prinzip Strukturfaktorbeträge und dazugehörige Phasen für eine Vielzahl von Reflexen zur Verfügung. Für große und komplexe Strukturen werden aber in der Praxis weitere Informationen benötigt (Chemische Struktur, partielle Strukturinformationen, etc.)
- Die Strukturbestimmung findet i.a. über Modellbildung statt. Annahme einer atomaren Modelstruktur => Berechnung von Strukturfaktoren die aus der Modelstruktur resultieren ( $F_{\text{calc}}$ ) => Vergleich mit den beobachteten Strukturfaktoren ( $F_{\text{obs}}$ ) => iterativer Anpassungsprozess der Modelstruktur an die tatsächliche Struktur durch möglichst gute Übereinstimmung von  $F_{\text{calc}}$  mit  $F_{\text{obs}}$ .
- Bestimmung der Phasen z.B. über die **Lokalisierung von Schweratomen in der Struktur**. Lokalisierung der Schweratome über die Pattersonfunktion  
(=> „Selbstfaltung“ der Elektronendichte)

## Die Pattersonfunktion

Da bei den Strukturfaktoren nur der Betrag, nicht aber Phase bekannt ist, wird die Fouriertransformation nicht über die Strukturfaktoren, sondern über die Intensitäten durchgeführt:

$$P = \int_{-\infty}^{\infty} I(\mathbf{s}) e^{-2i\mathbf{p}\mathbf{s}\mathbf{r}} d\mathbf{s} = \int_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{s}) F^*(\mathbf{s}) e^{-2i\mathbf{p}\mathbf{s}\mathbf{r}} d\mathbf{s}$$

Dies ist eine Fouriertransformation über ein Produkt zweier Funktionen  $F(\mathbf{s})$  und  $F^*(\mathbf{s})$ .

Mit 
$$F(\mathbf{s}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{r}(\mathbf{r}) e^{i2\mathbf{p}\mathbf{s}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

gilt für 
$$F^*(\mathbf{s}) = \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{r}(\mathbf{r}) e^{i2\mathbf{p}\mathbf{s}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right)^* = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{r}(\mathbf{r}) e^{-i2\mathbf{p}\mathbf{s}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{r}(-\mathbf{r}) e^{i2\mathbf{p}\mathbf{s}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

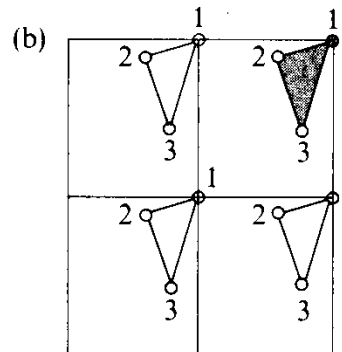
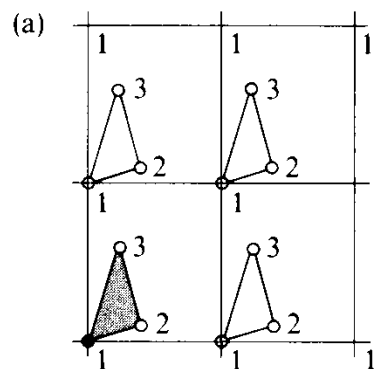
Daraus folgt, dass die Pattersonfunktion die Faltung der Elektronendichte mit seiner am Ursprung invertierten Elektronendichte darstellt.

$$P = \mathbf{r}(\mathbf{r}) \otimes \mathbf{r}(-\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{r}(\mathbf{r}) \mathbf{r}(\mathbf{u} + \mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Da  $|F(\mathbf{s})| = |F(-\mathbf{s})|$  gilt, ist die Pattersonfunktion immer zentrosymmetrisch:

$$P = \int_{-\infty}^{\infty} |F(\mathbf{s})|^2 \cos(2\mathbf{p}\mathbf{r}\mathbf{s}) d\mathbf{s}$$

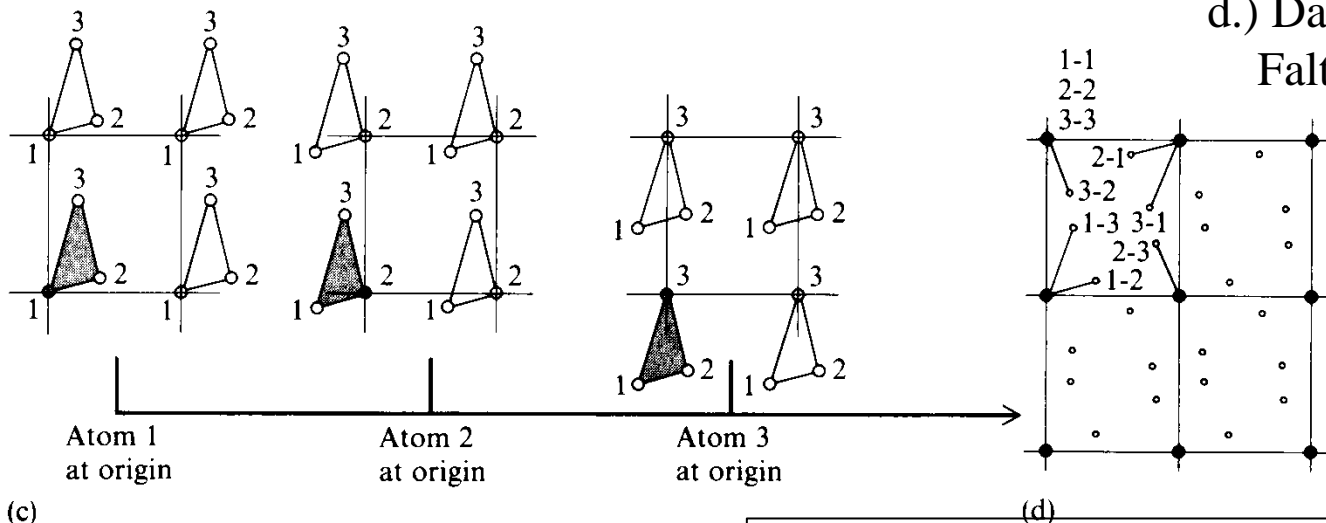
## Veranschaulichung der Pattersonfunktion



a.) Vier Einheitszellen, die alle das gleiche Molekül beinhalten

b.) Dieselben Einheitszellen am Ursprung invertiert.

d.) Darstellung der gesamten Faltung => Pattersonfunktion



c.) Konstruktion der Faltung der Anordnungen von a.) und b.)

Die Pattersonfunktion für ein Molekül aus  $N$  Atomen zeigt  $N^2$  Peaks, wobei  $N$  im Ursprung weitere an anderen Stellen lokalisiert sind. Diese Peaks stellen Abstandsvektoren zwischen allen Atomen dar.