

Kapitel 2

Röntgenstrukturanalyse

Die klassische Röntgenstrukturanalyse ist in zahlreichen Lehrbüchern ausführlich beschrieben [2, 3]. Diese Methode dient zur Strukturbestimmung von Einkristallen. Die Beugung von Röntgenphotonen an den Elektronen der zu untersuchenden Substanz liefert an definierten Punkten Intensitätsmaxima.

Durch genaue Messung der Reflexpositionen und Intensitäten läßt sich dann die Struktur bestimmen. Die Intensität der Reflexe ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$I(H) \sim F(H) * F^*(H), \text{ mit } H = ha^* + kb^* + lc^* \quad (2.1)$$

Dabei steht H für den reziproken Gittervektor eines Reflexes mit den Indizes h, k und l , wobei a^*, b^*, c^* die reziproken Gittervektoren darstellen. Die Werte der Strukturformfaktoren F lassen sich aus einer gegebenen Struktur über deren Elektronendichte berechnen. Um eine Struktur eines Einkristalls zu bestimmen, müssen neben einer Skalierung der Intensitäten auch einige Korrekturen einbezogen werden. Außerdem benötigt man neben den Intensitäten auch die Phasen der einzelnen Reflexe, auf deren Bestimmung später detaillierter eingegangen wird.

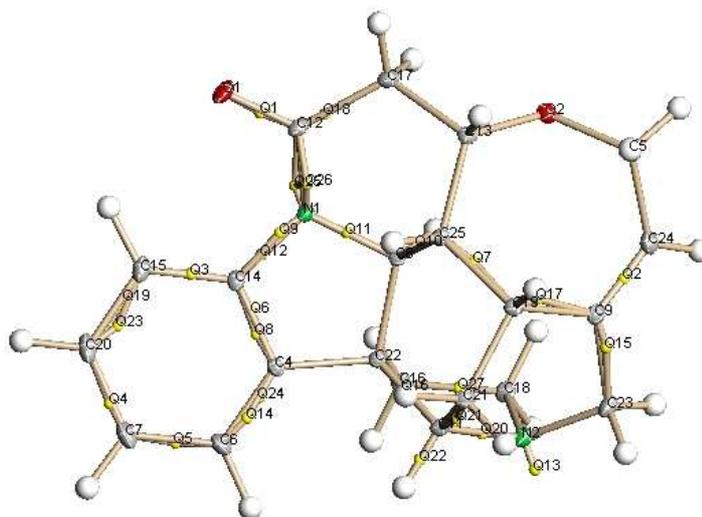
Die direkt aus der Messung zugängliche Intensitäten lassen sich aus einem gegebenen Strukturmodell berechnen. Die Anzahl der Elektronen bestimmt das Streuvermögen eines Atoms, da Röntgenbeugung nur an den Elektronen stattfindet. Die daraus folgende Streuwirkung ist für ein Atom spezifisch und hängt von seiner Ladung und dem Beugungswinkel ab. Der atomare Streufaktor bzw. Atomformfaktor beschreibt die Streuwirkung eines ruhenden Teilchens und läßt sich sehr genau berechnen. Durch die thermische Bewegung der Atome wird dieses Streuvermögen vermindert. Der resultierende Atomformfaktor f wird nach der Theorie von Debye und Waller beschrieben durch die Gleichung:

$$f = f_0 \exp\left(-B \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}\right) \quad (2.2)$$

Anstelle des B-Faktors kann auch der Temperaturfaktor U ($U = B/8\pi^2$) verwendet werden. Nach der Strukturlösung, die normalerweise über direkte Methoden möglich ist, erhält man ein erstes Startmodell, was die Positionen der stärksten Streuer enthalten muß. Durch die Verfeinerung der Positionen und der isotropen Temperaturfaktoren

lassen sich dann alle Schweratompositionen bestimmen. Nach Einführung von richtungsabhängigen Komponenten der Temperaturenfaktoren (U_{ij}) liefert eine Verfeinerung mittels least squares-Verfahren ein Strukturmodell. Nach jeder Verfeinerung kann man mittels Differenzsynthese die Positionen von Elektronendichtemaxima bestimmen. Somit kann man schrittweise alle Leichtatompositionen, vor allem Wasserstoffatome, bestimmen. Je nach Meßtemperatur und gemessener Auflösung liefert eine solche Verfeinerung schon Informationen über Elektronenakkumulationen in Bindungen oder von freien Elektronenpaaren (siehe Bild 2.1).

Abbildung 2.1: Strychnin - sphärische Verfeinerung bei 25K



Q - Maxima der Differenzfouriersynthese

Eine Schwächung der Strahlung durch geometrische Einflüsse und Polarisation während des Streuvorgangs läßt sich durch den Lorentz- und Polarisationsfaktor (LP-Faktor) korrigieren, der auch die Lorentz-Form des Reflexprofils berücksichtigt. Für Bragg-Reflexe und Vier-Kreis-Geometrie ergibt sich:

$$2LP = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta} \quad (2.3)$$

Die Absorption der Röntgenstrahlung während der Beugung hängt von der durchlaufenden Kristallstrecke ab, was durch eine Absorptionskorrektur (A) berücksichtigt werden kann. Bei sehr guten Kristallen kann Extinktion auftreten, die im Rahmen des least squares-Algorithmus verfeinert werden kann. Damit ergibt sich für die gemessene Intensität insgesamt:

$$I_{hkl} = K^2 F^2(H) \cdot LP \cdot A \quad (2.4)$$

Der Faktor K enthält dabei die Extinktionskorrektur sowie andere nicht explizit aufgeführte Parameter. Der Temperaturenfaktor ist dabei im Strukturfaktor F^2 enthalten.

Dieser ergibt sich für eine Elementarzelle mit N -Atomen und den Temperaturfaktoren B_N zu:

$$F_{hkl} = \sum_N f_N \cdot \exp(-B_N \sin^2 \vartheta / \lambda^2) \cdot \exp[2\pi i(hx_N + ky_N + lz_N)] \quad (2.5)$$

Die gemessenen Intensitäten liefern nach allen Korrekturen die gemessenen Strukturfaktoren F_o wie folgt:

$$F_o = \sqrt{\frac{I_{hkl}}{H \cdot LP \cdot A}} \quad (2.6)$$

Nach Normalisierung liefert die letzte Gleichung den Betrag des Strukturfaktors. Die Phase des Reflexes muß noch durch die Lösung des Phasenproblems bestimmt werden. Hier ermöglicht das Strukturmodell die Berechnung der Phasen, die somit während der Verfeinerung dem Strukturmodell angepaßt werden. Wesentlicher Teil der Strukturlösung ist dabei die Bestimmung eines Anfangssatzes an Phasen, aus denen sich dann ein kompletter Satz an Phasen berechnen läßt. Da auch diese Methode hinreichend in den genannten Lehrbüchern beschrieben ist, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden. Wichtig ist für die Streuung, daß die Elektronendichte im Kristall als eine räumlich periodisch veränderliche Größe beschrieben werden kann, die stets positiv ist. Durch Fouriersynthese kann man zu den Strukturfaktoren gelangen, bzw. die Struktur aus den gemessenen Intensitäten berechnen. Die Elektronendichte ergibt sich als:

$$\rho(XYZ) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot \exp[-2\pi i(hX + kY + lZ)] \quad (2.7)$$

Ladungsdichtemaxima bestimmen dabei die Atompositionen. Der Atomformfaktor bestimmt dabei die Größe der Elektronendichte eines Ortes. Diese Informationen liefert somit die Kristallstruktur, wobei mit Hilfe eines least squares-Verfahrens alle Parameter verfeinert werden. Eine konventionelle Verfeinerung nimmt eine sphärische Ladungsverteilung um die Atomorte an. Alle nicht im Modell enthaltenen Effekte können dabei andere Parameter beeinflussen. So gehen z.B. Deformationen der Elektronendichte zum Teil in die Temperaturfaktoren der Atome ein. Wesentlich für eine Verfeinerung mit gegebener Anzahl von Parametern sind Gütefaktoren. Ein Kriterium ist die mittlere Abweichung von berechneten und gemessenen Strukturfaktoren, gegeben durch den sogenannten R-Wert, wobei dieser von der Anzahl der Parameter und damit der Flexibilität des Modells abhängt:

$$R = \frac{\sum_H ||F_o(H)| - |F_c(H)||}{\sum_H |F_o(H)|} \quad (2.8)$$

Durch unterschiedliche Gewichtung der gemessenen Reflexe erhält man einen gewichteten R-Wert und den 'goodness of fit' (GoF), die ebenso ein Maß für die Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Strukturamplituden sind.

Eine andere Methode der Beurteilung liefert ein Vergleich der gemessenen und berechneten Elektronendichten in Form einer Differenzdichte $\delta\rho(r)$:

$$\delta\rho(r) = \rho_{obs}(r) - \rho_{calc}(r) \quad (2.9)$$

Das so erhaltene Bild zeigt die Unterschiede zwischen Modell und Messung. Ausgehend von solchen Betrachtungen kann man nach besseren Modellen zur Beschreibung von Molekülstrukturen suchen. Die schon beschriebene Restdichte liefert dabei die Grundlage für die im weiteren beschriebenen Ladungsdichtemodellierungen. Auch Fehler bei Absorptions- und Extinktionskorrektur sowie andere systematische Fehler zeigen sich z.T. deutlich in der Restdichte.

2.1 Deformationselektronendichte

Bei der Bildung chemischer Bindungen ändert sich die Elektronendichte so, daß man sie nicht mehr aus kugelsymmetrischen Atomen zusammensetzen kann. Der Unterschied zwischen der Promoleküldichte, die aus neutralen sphärischen Atomen zusammengesetzt ist, und der Gesamtdichte wird als Deformationsdichte bezeichnet. Somit repräsentiert die Deformationsdichte den asphärischen Teil der Elektronendichte. Eine einfache Beschreibung der Gesamtelektronendichte ergibt sich durch die Summe von sphärischer Kern und Valenzelektronendichte und der asphärischen Deformationsdichte.

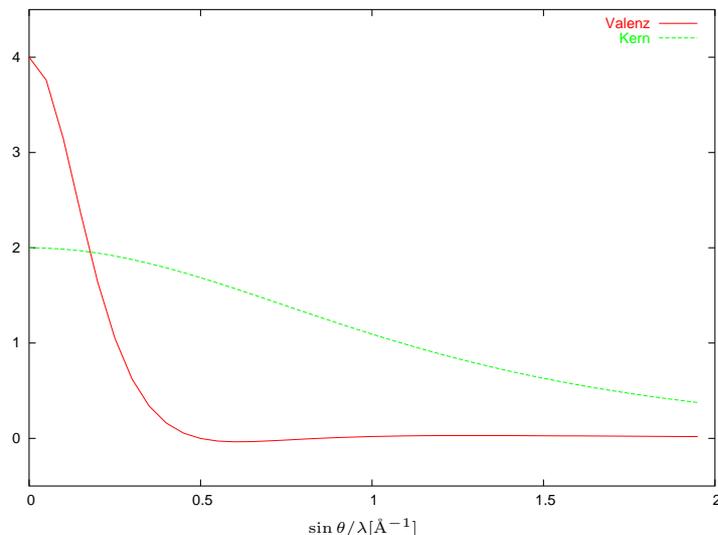
$$\rho_{atom}(r) = \rho_{core}(r) + \rho_{valence} + \rho_{deformation} \quad (2.10)$$

Diese Darstellung veranschaulicht den Unterschied der Gesamtelektronendichte und einer sphärischen Dichte. Die sphärische Dichte wird im allgemeinen mittels des sogenannten Promoleküls berechnet, welches sich aus den sphärischen neutralen Atomen zusammensetzt. Um die Deformationselektronendichte zu bestimmen, kann man mehrere Verfahren verwenden. Wesentlich ist immer die genaue Bestimmung der Kernpositionen und eine möglichst gute Beschreibung der thermischen Bewegung. Dabei entsteht für ein Röntgenbeugungsexperiment normalerweise das Problem, daß die Deformation der Elektronendichte z.T. mit in die Schwingungsparameter eingeht.

Einen direkten Ausweg liefert die Neutronenbeugung, da dort die Kernorte direkt bestimmt werden. Daraus folgt die X-N-Methode zur Bestimmung der Deformationsdichte, welche die Positionen und Schwingungsparameter der Neutronenbeugung und die Elektronendichteinformation aus der Röntgenbeugung benutzt. Bei dieser Methode erhält man somit eine modellunabhängige Deformationsdichte direkt aus zwei Experimenten. Dabei sind aber zwei möglichst vergleichbare Experimente Voraussetzung für gute Ergebnisse. Ein Problem ist dabei, daß Neutronenbeugungsexperimente aufgrund des geringeren Neutronenflusses nur mit sehr großen Kristallen (üblicherweise 5-20mm³) durchgeführt werden können, die für Röntgenbeugungsexperimente nicht geeignet sind. Auch Unterschiede in der Temperatur und systematische Fehler der beiden nötigen Beugungsexperimente können hierbei das Ergebnis beeinflussen.

Eine Möglichkeit mit nur einem Experiment liefert die X-X-Methode, bei der nur Röntgenbeugungsdaten verwendet werden. Da Valenzelektronen deutlich diffuser als Kernelektronen verteilt sind, ist der resultierende Streubeitrag nur bei niedrigen Auflösungen signifikant. D.h. die Kerndichte bestimmt hauptsächlich die Beugungsintensitäten bei hoher Auflösung (siehe Abb. 2.2).

Abbildung 2.2: Radiale Abhängigkeit des Strukturfaktors von Kohlenstoff



Streubeitrag der Kernelektronen(rot) und Valenzelektronen(grün)

Damit kann man aus der Verfeinerung von ausschließlich hochaufgelösten Daten ein Strukturmodell erhalten, das kaum von der Deformationsdichte beeinflusst ist. Auf der anderen Seite enthalten die niedrig aufgelösten Daten nahezu die komplette Information zur Deformationselektronendichte. Bildet man nun die Differenz aus der Elektronendichte dieser Daten und dem vorher bestimmten Strukturmodell ohne asphärische Anteile, so erhält man ebenfalls die Deformationsdichte. Dabei ist die Grenze zwischen den beiden Bereichen frei wählbar und bestimmt z.T. die resultierende Deformationsdichte. Die Auswahl dieser Grenze ist durch die Auflösung des gemessenen Datensatzes limitiert. Daraus ergibt sich normalerweise eine Grenze um 0.8\AA^{-1} .

2.2 Multipolmodell

Eine weiterführende Möglichkeit besteht in der Erweiterung des verfeinerten Modells mit asphärischen Anteilen. Der Multipolformalismus [4], der im Detail z.B. von Coppens beschrieben wird [5], liefert somit ein Bild der Gesamtelektronendichte in Form eines analytischen Ausdrucks. Die dabei erreichte bessere Beschreibung benötigt aber auch zusätzliche in der Verfeinerung zu bestimmende Parameter, was eine hochaufgelöste Messung essentiell macht. Die verwendeten Multipolfunktionen haben die Form:

$$y_{lm+}(\theta, \phi) = N_{lm} P_l^m(\cos \theta) \cos m\phi \quad (2.11)$$

$$y_{lm-}(\theta, \phi) = N_{lm} P_l^m(\cos \theta) \sin m\phi \quad (2.12)$$

Dabei sind die Funktionen P_l^m die dazugehörigen Legendre-Polynome mit den Normalisierungsfaktoren N_{lm} . Somit ergibt sich für die atomare Elektronendichte ρ_{atom} , dar-

gestellt mit Hilfe der Populationen P :

$$\rho_{atom}(r) = P_C \rho_{core}(r) + P_v \kappa^3 \rho_{valence}(\kappa r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^3 R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^l P_{lm\pm} y_{lm\pm}(\theta, \phi) \quad (2.13)$$

Über Fouriertransformation ist der resultierende Formfaktor zu erhalten:

$$f_j(H) = \int \rho_j(r) \exp(2\pi i H \cdot r) dr \quad (2.14)$$

$$f_j(H) = P_{jc} f_{jc}(H) + P_{jv} f_{jv}(S/\kappa) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=0}^l \sum_p P_{jlm\pm} f_{jlm\pm}(S/\kappa') \quad (2.15)$$

Da dieses Modell die Gesamtelektronendichte beschreibt, läßt sich nun eine statische Deformationselektronendichte aus zwei Modellen berechnen:

$$\delta\rho(r) = \rho_{mul}(r) - \rho_{pro}(r) \quad (2.16)$$

Dabei wird als Referenzdichte $\rho_{pro}(r)$ ein Promolekül bestehend aus sphärischen Atomen benutzt. Die Multipoldichte ρ_{mul} läßt sich aus der Summe der atomaren Elektronendichten ρ_{at} berechnen. Dafür werden die Atompositionen der Multipolverfeinerung benutzt. Der wesentliche Vorteil dieser Beschreibung besteht in dem erhaltenen analytischen Ausdruck für die Gesamtelektronendichte, da erst dadurch eine weiterführende quantitative Beschreibung der experimentellen Elektronendichte möglich wird [5]. Ein neuer Übersichtsartikel zur Anwendung dieser Methode ist 2001 publiziert worden [6].

Eine weitere Möglichkeit der Beschreibung von asphärischen Anteilen in der Elektronendichte liegt im Hirshfeld-Formalismus[7]. Da nur der Multipolformalismus in dieser Arbeit angewendet wurde, soll darauf nicht näher eingegangen werden.