

Forschung, Wissenschaft

Zur Eindeutigkeit der Kristallstrukturanalyse*

Peter Engel**

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, der Universität Bern

Abstract

The phase problem of the crystal structure analysis is explained in the Fourier- and Patterson space and the occurrence of homometric structures is demonstrated. Assuming complete separation in the Pattersonsynthesis a theorem about the uniqueness of the crystal structure analysis in the nonpolar space groups is formulated. Consequences of this theorem are shown through examples and the crystal structure analysis is critically discussed.

Historische Entwicklung der Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalyse hat eine genau bekannte Geburtsstunde: im Jahre 1912 konnte von Laue, Friedrich und Knipping [1] mit ihrem berühmten Beugungsexperiment zeigen, dass Röntgenstrahlen am Kristallgitter gebeugt werden, wobei ein für den Kristall ganz charakteristisches Beugungsbild entsteht. In Abb. 1 ist das Beugungsbild eines hypothetischen Benzolkristalls dargestellt. Die Figur links zeigt einen stark vergrösserten Ausschnitt aus einem Benzolkristall. Man erkennt die regelmässige Anordnung der Benzolringe im Kristallgitter. In der Figur rechts ist das zugehörige Beugungsbild dargestellt.



Abb. 1:

- Ausschnitt aus einem Benzolkristall
- Das von den Röntgenstrahlen beim Durchgang durch den Kristall entworfene Beugungsbild

* Festvortrag zum 70. Geburtstag von Professor W. Nowacki, gehalten am 3. März 1979.

Mitt. Nr. 327 - Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern. Eingang des Manuskriptes: 22. Juni 1979.

** Pd. Dr. P. Engel, Abt. für Kristallographie und Strukturlehre, Mineralogisch-petrographisches Institut, Sahlistrasse 6, CH-3012 Bern

Von Laue hatte jedoch die Auswertung solcher Beugungsbilder nicht weiter verfolgt. Dies geschah dann durch Vater und Sohn Bragg, die bereits im darauffolgenden Jahr die Kristallstruktur von Steinsalz mitteilen konnten [2], indem sie aus dem Röntgenbeugungsbild von einem Steinsalzkrystall Rückschlüsse auf die Anordnung der Atome, bzw. Ionen, im Kristallgitter zogen.

Seither hat sich die Strukturforschung an immer anspruchsvollere und kompliziertere Probleme auf anorganischem, organischem und biologischem Gebiet herangewagt. So werden heute auch Strukturen von kleineren Viren bestimmt, die über 50000 Atome enthalten [3, 4]. Diese Entwicklung wurde möglich, einerseits durch eine ständig verbesserte Methodik der Strukturanalyse, die auch heute noch ein wichtiges Forschungsobjekt der Kristallographie darstellt und andererseits durch die Entwicklung leistungsfähiger elektronischer Rechenanlagen, die erst solche umfangreichen Berechnungen, wie sie die Strukturanalyse erfordert, möglich machen.

Das Phasenproblem in der Kristallstrukturanalyse

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen, die durch ihre Wellenlänge λ , Amplitude $|F|$ und Phase α beschrieben werden können. Die Phase α gibt die Verschiebung der Welle in bezug auf den Koordinatenursprung an. Wegen der sehr kleinen Atomabmessungen müssen in der Kristallstrukturanalyse Strahlen sehr kurzer Wellenlänge, zwischen 0,05–0,2 nm, verwendet werden. Im herkömmlichen Beugungsexperiment kann nur die Intensität $I(hkl) \sim |F(hkl)|^2$ der am Kristall gestreuten Strahlen gemessen werden, und die andere Information, die Phase $\alpha(hkl)$, bleibt unbestimmt. Für eine Kristallstrukturanalyse muss somit vorerst das schwierige Problem der Phasenbestimmung gelöst werden und erst dann lässt sich die Dichteverteilung $\rho(xyz)$ mit Hilfe der Fouriersynthese

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| e^{-2\pi i[hx + ky + lz - \alpha(hkl)]} \quad (1)$$

berechnen, worin die Atome leicht erkenntlich als Orte hoher Dichte erscheinen. Dem Kristallographen steht heute eine ganze Palette verschiedener Phasenbestimmungsmethoden zur Verfügung; jedoch keines dieser

Verfahren leistet in jedem Fall eine eindeutige Zuordnung der Phasen. Oft gelingt eine erfolgreiche Phasenbestimmung erst nach mehreren Versuchen, und in einigen Fällen können die Phasen überhaupt nicht ermittelt werden. Der tiefere Grund für das Versagen liegt eben im Phasenproblem selber.

Eine fundamentale Frage ist, ob die Kristallstrukturbestimmung stets eindeutig erfolgen kann, oder ob eventuell verschiedene, nicht kongruente Strukturen existieren, die alle im Beugungsbild dieselben Intensitäten $I(hkl)$ erzeugen. Bei der Strukturaufklärung des Minerals Bixbyit, $(\text{Fe, Mn})_2\text{O}_3$, entdeckten *Pauling* und *Shappel* [5] zwei verschiedene Atomanordnungen, die zu den genau gleichen Intensitäten führten und damit wurde erstmals klar erkannt, dass bei der Strukturanalyse mehrfache Lösungen, man nennt sie homometrische Strukturen, auftreten können. *Nowacki* [6] hat dieses Problem folgendermassen formuliert: «Die Kenntnis aller nichtidentischen homometrischen Strukturen wäre für die Strukturanalyse von grundsätzlicher Wichtigkeit, bzw. die Antwort auf die Frage: Hat eine gegebene Struktur einen homometrischen Partner und wie kann dieser gefunden werden?»

In der Folge wurde in verschiedenen Arbeiten diese Frage untersucht [7–13], wobei eine grosse Zahl homometrischer Paare konstruiert werden konnten; es ist aber nicht gelungen, zu einer wirklichen Struktur einen homometrischen Partner zu finden, und das Problem ist somit nach wie vor ungelöst. Wird jedoch diese grundsätzliche Frage positiv formuliert: «Gibt es eindeutige Strukturen, die keine homometrischen Partner zulassen», so lässt sich ein Eindeutigkeitssatz aufstellen und die notwendigen Bedingungen angeben, unter welchen keine homometrischen Strukturen auftreten können.

Ein Eindeutigkeitssatz zur Kristallstrukturanalyse

Um zu verstehen, wie es überhaupt zu dieser Mehrdeutigkeit in der Kristallstrukturanalyse kommt, müssen die Beziehungen zwischen den Phasen und Intensitäten genau untersucht werden. Dazu bietet sich die Pattersonsynthese [14]

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2 e^{-2\pi i(hu + kv + lw)} \quad (2)$$

an, welche die gesamte aus dem Experiment verfügbare Information in passend transformierter Form enthält. Auf Grund des Faltungstheorems aus der Theorie der Fouriertransformation [15] kann die Pattersonsynthese auch als Faltungsintegral der Dichteverteilung $\rho(xyz)$ dargestellt werden.

$$P(uvw) = V \iiint \rho(xyz) \rho(u+x, v+y, w+z) dx dy dz \quad (3)$$

Abb. 2 zeigt ein einfaches Beispiel einer Pattersonsynthese. In der Figur links ist durch die vier Punkte a, b, c und d eine hypothetische Atomanordnung vorgegeben. Die zugehörige Pattersonsynthese ist in der

Figur rechts konstruiert. Man erkennt leicht, dass darin alle möglichen Verbindungslinien aa, ab, ac, ad, ba ... dd zwischen den Atomen auftreten.

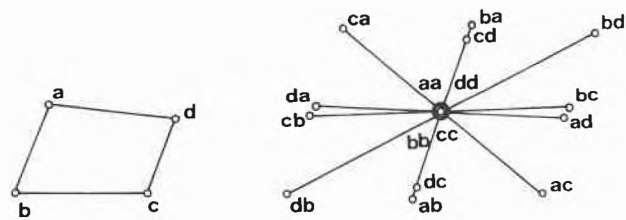


Abb. 2: Beispiel einer Pattersonsynthese.

- a) Hypothetische Atomanordnung
b) Zugehörige Pattersonsynthese

Das Phasenproblem lässt sich offensichtlich auf die Integralgleichung Eq. (3) zurückführen, wobei nach der unbekanntem Dichtefunktion $\rho(xyz)$, die unter dem Integralzeichen steht, aufzulösen ist. Es zeigt sich, dass eine Lösung nur bei nichtperiodischen, endlichen Atomanordnungen möglich ist. In Abb. 3 ist dargestellt, wie sich das Beugungsbild ändert, wenn wir von einer endlichen Atomgruppe durch regelmässiges Anfügen der gleichen Atomgruppe nach den beiden Translationen α und β zu einer periodischen Anordnung, wie sie im Kristallgitter vorliegt, übergehen. Abb. 3a zeigt links wieder einen einzelnen Benzolring. Das zugehörige Beugungsbild rechts, die Fouriertransformation des Benzolrings, zeigt einen kontinuierlichen Verlauf der Intensität. In diesem endlichen Fall besteht eine starke Beziehung zwischen den Phasen und Intensitäten. Bei einer zentrosymmetrischen Atomgruppe finden wir eine bis auf das Vorzeichen eindeutige Lösung der Integralgleichung Eq. (3). [16, 17]. Bei einem asymmetrischen Objekt dagegen entsteht ein Lösungsspektrum, und es können homometrische Strukturen I. Art auftreten. Wir gehen nun schrittweise über zum periodischen Fall. In Abb. 3b sind in der Figur links vorerst vier Benzolringe in paralleler Stellung nach den Translationen α und β angeordnet. Das zugehörige Beugungsbild in der Figur rechts zeigt im wesentlichen nur markante, ebenfalls regelmässig angeordnete Bereiche hoher Intensität, die sich damit erklären lassen, dass über das Beugungsbild in Abb. 3a eine Maske gelegt wird, die in regelmässigen Abständen, die zu den Translationen α und β reziprok sind, grosse Löcher enthält, durch welche nur ein Teil des Beugungsbildes freigelegt wird. Durch regelmässige Anreicherung weiterer Benzolringe verkleinern sich zusehends die Löcher in dieser Maske, bis sie im Grenzfall des unendlichen periodischen Kristalls punktförmig werden. Damit geht nun gleichzeitig jede Beziehung zwischen Phasen und Intensitäten verloren. Das lässt sich daran erkennen, dass in der Fouriersynthese Eq. (1) prinzipiell beliebige Phasen eingesetzt werden können. Natürlich wird dann die berechnete Dichteverteilung normalerweise keine physikalisch sinnvolle Atomanordnung zeigen.

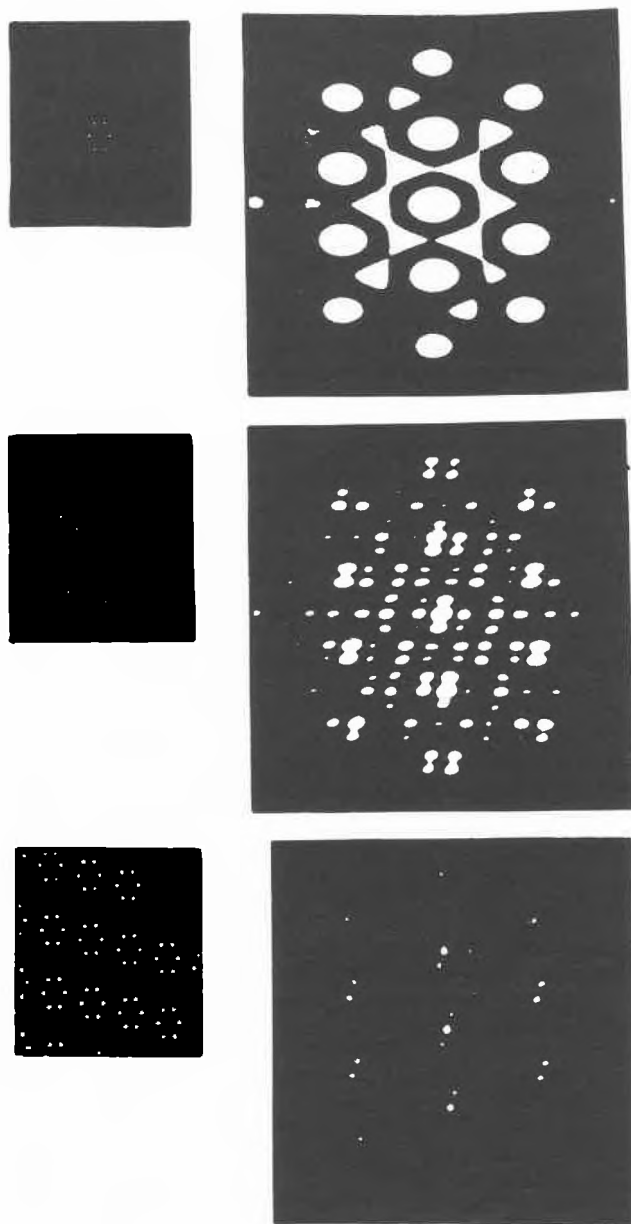


Abb. 3: Darstellung des Beugungsbildes beim Übergang vom endlichen Fall (a) zum periodischen Fall (c).

Der gleiche Übergang vom endlichen zum periodischen Fall lässt sich auch im Pattersonraum durchführen. Abb. 4a zeigt links eine eindimensionale Atomanordnung und die zugehörige Pattersonsynthese, die sich über ein doppelt so grosses Intervall erstreckt, ist in der Abb. 4a rechts dargestellt. In Abb. 4b links ist der Übergang zum periodischen Fall gezeigt, indem die gleiche Atomgruppe nach der Translation α regelmässig angeordnet ist. Die zugehörige periodische Pattersonsynthese in der Abb. 4b rechts entsteht durch regelmässige Anordnung der Teilpattersonsynthese nach der gleichen Translation α , und es entsteht in jedem Intervall eine zweifache Überlappung der Teilsynthesen, die zur resultierenden periodischen Pattersonsynthese aufaddiert sind. Im zwei- bzw. dreidimen-

sionalen Fall entsteht eine vier- bzw. sogar achtfache Überlappung. Um die periodische Pattersonsynthese nach der Integralgleichung Eq. 3 aufzulösen, muss vorerst eine geeignete Separation in die Teil-Pattersonsynthesen erfolgen, was sich im Prinzip wieder auf beliebig viele Arten durchführen lässt, wodurch beliebig viele homometrische Strukturen II. Art auftreten. Eine Kristallstrukturanalyse ist daher nur möglich, falls zusätzliche Annahmen getroffen werden oder falls durch das Experiment weitere Informationen verfügbar sind.

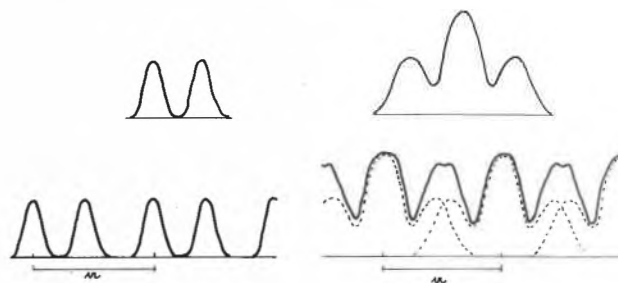


Abb. 4: Darstellung der Pattersonsynthese.

- a) Endlicher Fall
b) Periodischer Fall

Die meistens verwendeten Voraussetzungen, dass die Elektronendichte überall positiv ist, dass nur eine bestimmte Anzahl gegebener Atome vorhanden ist, welche durch Punkte darstellbar sind, oder dass alle Atome gleich sind, genügen nicht, um eine eindeutige Lösung auszuzeichnen, da in ihrem Gültigkeitsbereich homometrische Strukturen auftreten. Wird dagegen angenommen, dass sich die Streudichte auf kleine begrenzte Bereiche beschränkt, welche wie isolierte Inseln im Kristallgitter angeordnet sind, wie das bei kleinen Molekülstrukturen der Fall ist, so lässt sich bei nichtpolaren Raumgruppen eine vollständige Lösung aufzeigen. (Polare Raumgruppen gehören zu den Kristallklassen C_1 , C_s , C_2 , C_{2v} , C_3 , C_{3v} , C_4 , C_{4v} , C_6 , C_{6v} .) Die Streudichte kann dann als Summe der s symmetrisch äquivalenten Moleküle in der Elementarzelle dargestellt werden.

$$\rho(xyz) = \sum_{i=1}^s \rho_i(xyz)$$

Entsprechend kann die Pattersonsynthese Eq. 3 als Summe von Faltmolekülen P_{ij} [18] geschrieben werden. P_{ij} ist das Faltungintegral zwischen dem Molekül i und dem Molekül j .

$$\begin{aligned} P(uvw) &= \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^s \nu \iiint \rho_i(xyz) \rho_j(u+x, v+y, w+z) dx dy dz \\ &= \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^s P_{ij}(uvw) \end{aligned} \quad (4)$$

Als grundlegende Bedingung wird jetzt vorausgesetzt, dass jeweils ein oder mehrere Faltmoleküle zu endlichen Bereichen B_j zusammengefasst werden können,

die sich gegenseitig nicht überlappen und die in der Pattersonsynthese sicher erkannt und nur auf eine einzige Art separiert werden können. Da dem Falzmolekül die doppelte Ausdehnung gegenüber dem ursprünglichen Molekül zukommt und zudem mehr Falzmoleküle als Moleküle auftreten, wird die Separierbarkeit nur für sehr kleine Molekülstrukturen erfüllt sein, bei denen das Verhältnis der Molekülgrösse zum umgebenden Leerraum günstig ist. Dagegen wirkt sich vorteilhaft aus, dass bei annähernd gleichmässiger Verteilung der Streudichte auf den Molekülbereich die Falzmoleküle im innern Kern grosse Dichte zeigen. Für jeden vollständig separierten Bereich B , kann die Integralgleichung Eq. 4 aufgelöst werden [19]. Die Vollständigkeit der Lösung für nichtpolare Raumgruppen folgt aus der Tatsache, dass bei diesen mehrere, verschiedenartige Falzmoleküle auftreten, die das gleiche Molekül jeweils in anderer Kombination zeigen. Bei den polaren Raumgruppen entsteht ein Lösungsspektrum, und es können unter Umständen homometrische Strukturen I. Art auftreten. Bei grossen Molekülen lässt sich die Separation nicht mehr vollständig durchführen, und es treten homometrische Strukturen II. Art auf. Damit lässt sich der folgende Eindeutigkeitsatz aussprechen:

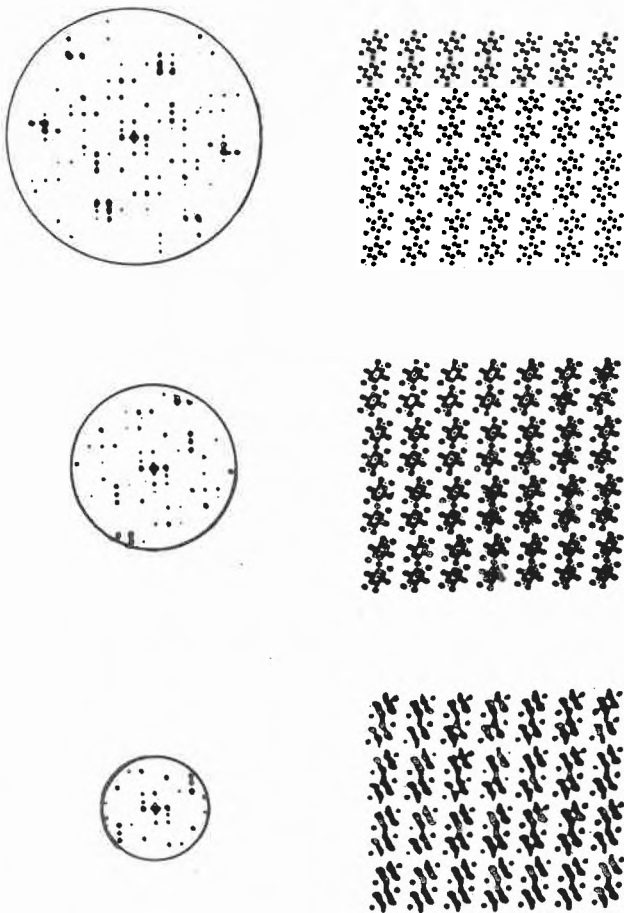


Abb. 5: Verminderung der Auflösung der Kristallstruktur (rechts) in Abhängigkeit des erfassbaren Beugungsbildes (links).

Bei nichtpolaren Raumgruppen ist die Kristallstruktur immer dann eindeutig, wenn die Pattersonsynthese nur auf eine Art in endliche Bereiche separiert werden kann.

Verschiedene Fehlerquellen vermindern die Lösungsgenauigkeit der Integralgleichung Eq. 4. Zum ersten zeigt die Pattersonsynthese keine vollständige Auflösung, da nur ein beschränkter Teil des Beugungsbildes erfassbar ist. Abb. 5 zeigt, wie sich die Auflösung bei zunehmender Einschränkung des Beugungsbildes vermindert.

Zum anderen kann die Abgrenzung der Bereiche B , auch bei kleinen Molekülen vielfach nicht ohne Überlappung der Randgebiete vorgenommen werden. Wegen der inneren Eigenschaften der Falzmoleküle wird es jedoch genügen, dass der Kern eines Bereiches frei von Überlappung durch Nachbarbereiche bleibt, um die Eindeutigkeit nachzuweisen. Die Frage nach der minimalen Grösse dieses Kerns ist jedoch noch Gegenstand weiterer Forschung. Diese Fehler wirken sich bei der Auflösung der Integralgleichung Eq. 4 sehr stark aus, so dass in der Anwendung erst eine Phasenverfeinerung, ausgehend von einem groben Modell, die endgültige Lösung bringt.

Enthält die Kristallstruktur Schweratome, so ist es meistens angebracht, diese durch Punktatome darzustellen. Die zugehörige Pattersonsynthese zeigt alle Vektoren zwischen diesen Punkten und wird als Vektorsatz bezeichnet (Abb. 2). Besitzt die Raumgruppe ein Symmetriezentrum, so enthält der Vektorsatz den für die Kristallstrukturanalyse wichtigen charakteristischen Vektorsatz [19–21]. Eine einfache Konstruktion des charakteristischen Vektorsatzes ist in Abb. 6 dargestellt. Der Verband der Schweratome wird in doppelter Grösse mit den Vektoren $r_{ii} = r_i + r_i$ aufgezeichnet. Anschliessend werden immer zwischen zwei Vektoren r_{ii} und r_{jj} die Kombinationsvektoren r_{ij} mit doppelter Multiplizität eingezeichnet. Immer drei Vektoren stehen somit in ausgezeichneter Konfiguration zueinander, und die Separation des charakteristischen Vektorsatzes kann systematisch erfolgen.

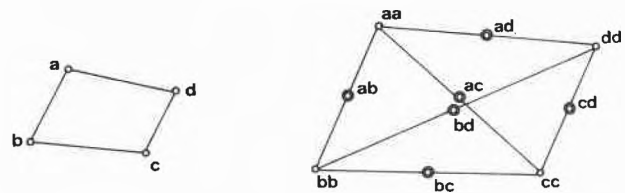


Abb. 6: Beispiel des charakteristischen Vektorsatzes.

- Hypothetische Atomanordnung
- Zugehöriger charakteristischer Vektorsatz

Bei Punktanordnungen ist die Nichtdurchdringung der Vektorsätze nicht mehr erforderlich, es genügt, dass die Vektoren sich nicht gegenseitig systematisch überlappen. Für Punktanordnungen kann der Eindeutigkeitsatz sinngemäss formuliert werden.

Bei zentrosymmetrischen Raumgruppen ist die Anordnung der Punktatome immer dann eindeutig, falls der charakteristische Vektorsatz nur auf eine, nichtäquivalente Art separiert werden kann.

Bei den übrigen nichtpolaren Raumgruppen tritt der charakteristische Vektorsatz nur noch in Projektionen auf und die Separation ist wesentlich schwieriger, wenn nicht gar unmöglich. Da sich normalerweise verschiedenartige Vektorsatz durchdringen, ist nur noch eine Punktlösung möglich. Dagegen kann zum Beispiel der Verlauf der Elektronendichte zwischen den Atomzentren nicht mehr einwandfrei aus den Intensitäten allein bestimmt werden.

Diskussion

Im folgenden sollen an Hand einiger typischer Beispiele mögliche Auswirkungen und Folgerungen, die sich aus dem Eindeutigkeitsatz ergeben, besprochen werden.

Grosses Interesse richtet sich heute auf die Synthese von Dodecahedran, einem Molekül von ausgesprochener Schönheit und hoher Symmetrie [22–24].

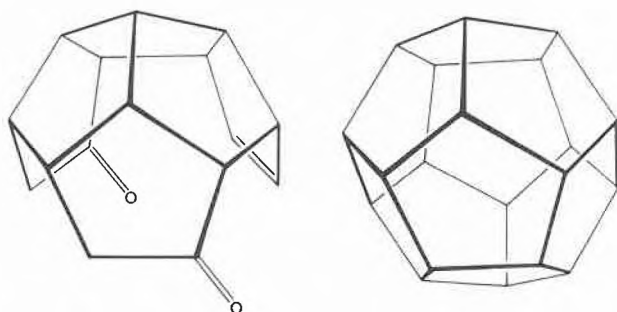


Abb. 7:

- a) Tetrahydro-C₁₆-hexaquinacen-1,9-dion
- b) Hypothetische Struktur von Dodecahedran

Bei der Strukturaufklärung einer Vorstufe von Dodecahedran, Tetrahydro-C₁₆-hexaquinacen-1,9-dion führten die bekannten statistischen Phasenbestimmungsmethoden nicht zum Ziel. Die mathematische Herleitung des Eindeutigkeitsatzes gibt unmittelbar ein Verfahren zur Strukturbestimmung an. Unter Ausnutzung einiger einfacher Beziehungen daraus konnte ein erstes grobes Strukturmodell bestimmt werden [25], das sich anschliessend mühelos durch eine Phasenverfeinerung vervollständigen liess. Der Eindeutigkeitsatz zeigt, dass kleinere Molekülstrukturen, falls keine speziellen Verhältnisse vorliegen, bei den nichtpolaren Raumgruppen eindeutig bestimmt werden können. Das hier aufgezeigte Verfahren erlaubt dann die häufig auftretenden Startschwierigkeiten bei den statistischen Methoden zu umgehen und direkt in Kombination mit der Phasenverfeinerung [26, 27] eine wirkungsvolle Strukturanalyse durchzuführen.

Namhafte Schwierigkeiten traten bei der Kristallstrukturanalyse von Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-en-bistriphenyl-

phosphinplatin(0) auf [28]. Die trikline Elementarzelle enthält zwei Metallkomplexe, die annähernd durch ein Pseudosymmetriezentrum miteinander verbunden sind.

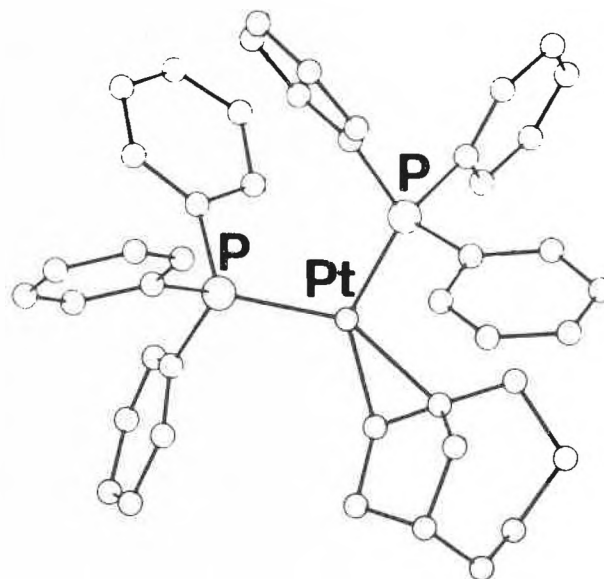


Abb. 8: Bicyclo[4.2.1]non-1(8)-en-bistriphenylphosphinplatin(0).

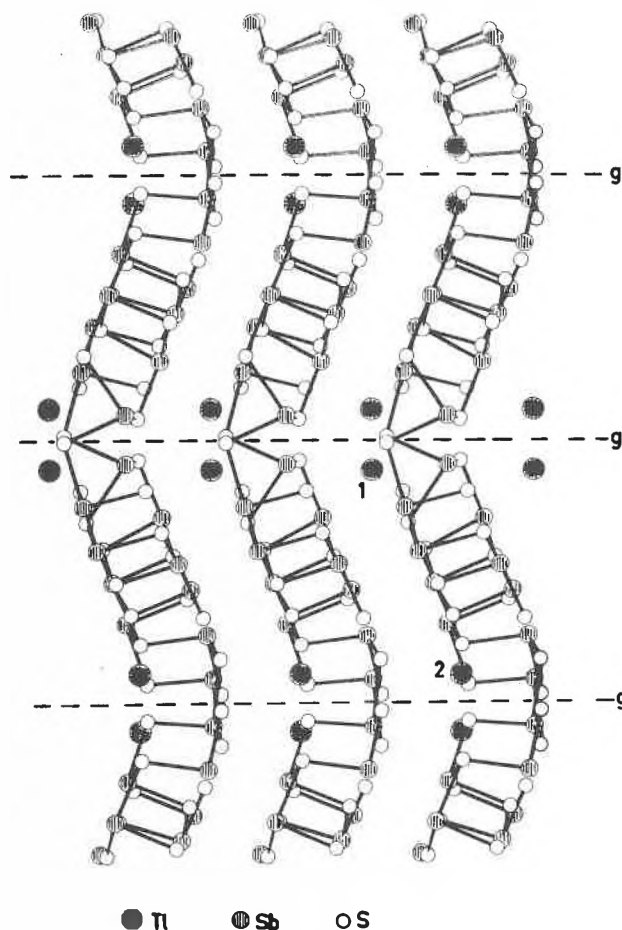


Abb. 9: Projektion der Kristallstruktur von synthetischem Parrotit parallel [101].

Dadurch entsteht eine teilweise systematische Überlappung von Faltmolekülbereichen und eine Separation kann nicht mehr vollständig vorgenommen werden. Die auf Grund der Schweratomphasen bestimmte Struktur zeigt vorerst vollständige Zentrosymmetrie. Es erwies sich dann als äusserst schwierig, aus der symmetrischen Anordnung herauszukommen, und die anschliessende Verfeinerung mit Hilfe der Ausgleichsrechnung führte auf teilweise unrealistische Bindungsabstände und -winkel. Der Eindeutigkeitsatz bestätigt nun, dass bei starker Überlappung sofort grosse Schwierigkeiten auftreten und dass auf Grund der Intensitäten allein die Struktur nicht mit endgültiger Sicherheit bestimmt werden kann.

Bei der Kristallstruktur von synthetischem Parapierrotit, einem Sulfosalz der Zusammensetzung TlSb_5S_8 , können vereinfachend Punktatome vorausgesetzt werden, denn in der zugehörigen Pattersonsynthese sind die Endpunkte der Metall-Metall-Vektoren als starke, markante Maxima leicht erkennbar und unter der grossen, aber endlichen Anzahl von Vektoren lässt sich der charakteristische Vektorsatz für die Metallatome auf eine einzige, nicht äquivalente Art systematisch separieren [29]. Der Eindeutigkeitsatz besagt nun, dass die Position der Metallatome eindeutig festgelegt ist, und die Lage der übrigen Atome kann mit Hilfe der Minimumfunktion [30] leicht bestimmt werden.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei dem Sulfosalz Jordanit, $\text{Pb}_{28}\text{As}_{12}\text{S}_{46}$ [31]. Ein Blick auf die Abb. 10 zeigt, dass in dieser Kristallstruktur alle Atome annähernd auf einem kommensurablen Teilgitter liegen. In der zugehörigen Pattersonsynthese kommt es daher zu einer ganz systematischen Überlappung der Vektoren, und eine eindeutige Separierung ist nicht mehr möglich. Die Kristallstrukturbestimmung erwies sich dann auch als äusserst schwierig, und die Eindeutigkeit der gezeigten Lösung kann nicht nachgewiesen werden.

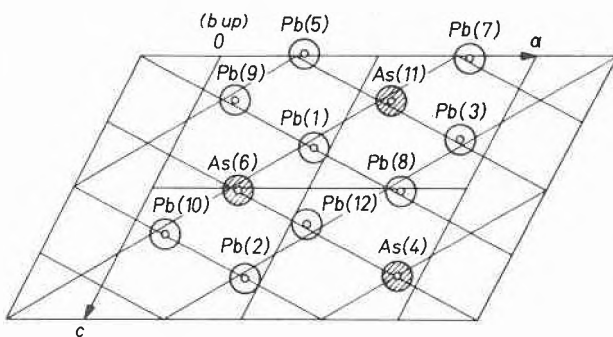


Abb. 10: Projektion der Kristallstruktur von Jordanit parallel [010].

Bereits seit den Anfängen der Kristallstrukturanalyse wurde versucht, genaue Elektronendichten in Kristallen zu bestimmen. Die Röntgenstrahlen werden an den Elektronen gebeugt und die Rücktransformation des Beugungsbildes ergibt die Elektronendichteverteilung im Kristallgitter. Die Atome sind dann als Zentren

hoher Elektronendichte in der Fouriersynthese Eq. 1 erkennbar. Grosses Interesse richtet sich auf die Bestimmung genauer Elektronendichten in den zwischenatomaren Bindungen. Kürzlich wurden solche Elektronendichtebestimmungen an Äthan, C_2H_6 , Äthylen, C_2H_4 , und Acetylen, C_2H_2 , vorgenommen [32]. Die Abb. 11 a zeigt links eine Projektion der Kristallstruktur von Äthan und rechts ist die Elektronendichte auf der C-C-Einfachbindung dargestellt. In der Abb. 11 b ist links die Projektion der Kristallstruktur von Äthylen und rechts die Elektronendichte auf der C=C-Doppelbindung dargestellt. Die experimentell bestimmten Elektronendichten betragen $0,35 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ für die Einfachbindung und $0,43 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ für die Doppelbindung.

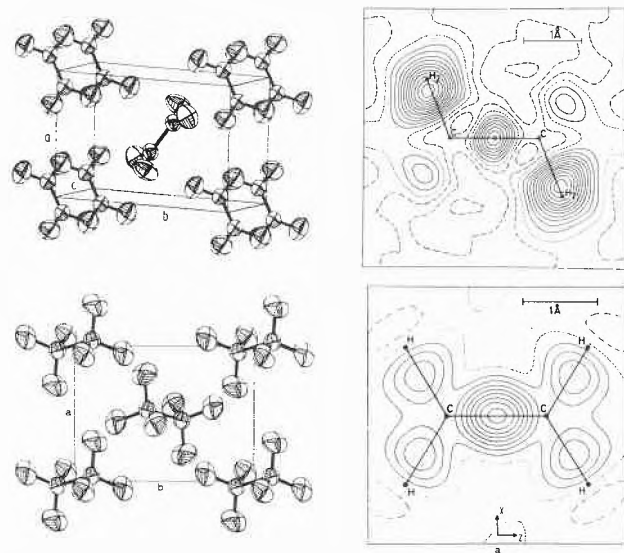


Abb. 11: Elektronendichte auf der C-C-Einfach- und Doppelbindung. Linien gleicher Elektronendichte sind $0,05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ auseinander. Gestrichelte Linien zeigen negative Werte.

a) Äthan
b) Äthylen

Bereits in einer früheren Arbeit [33] wurde die Elektronendichte auf der C-C-Einfachbindung im Diamantgitter zu $0,7 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ bestimmt (siehe Abb. 12). Auffallend ist die grosse Diskrepanz zwischen der C-C-Einfachbindung in Äthan und im Diamantgitter, man muss sich füglich fragen, ob diese Elektronendichten der Wirklichkeit entsprechen.

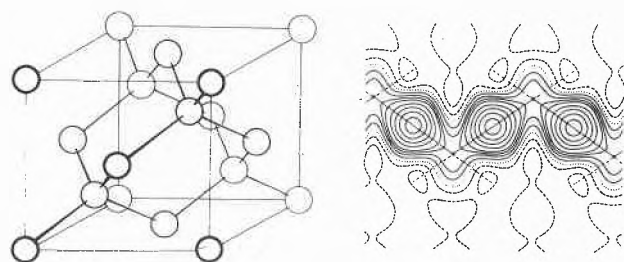


Abb. 12: Elektronendichte auf der C-C-Einfachbindung im Diamantgitter, Linien gleicher Elektronendichte sind $0,10 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ auseinander. Gestrichelte Linien zeigen negative Werte.

Bei Äthan ist die Separation der Pattersonsynthese zu mindest näherungsweise möglich, und mit der Annahme, dass die Elektronendichte in den grossen Zonen zwischen den Molekülen annähernd Null ist, wird diese auf dem Molekülbereich selber vollständig und eindeutig bestimmt. Dagegen ist beim Diamantgitter eine Separation nicht mehr möglich, denn es tritt hier eine systematische Überlappung der Teilpattersonsynthesen auf. Wohl können die Atomzentren bestimmt werden, jedoch der genaue Verlauf der Elektronendichte ist einzig aus den gemessenen Intensitäten nicht eindeutig bestimmbar. Das gleiche Problem tritt auch bei der Elektronendichtebestimmung von Steinsalz, NaCl, auf [34, 35].

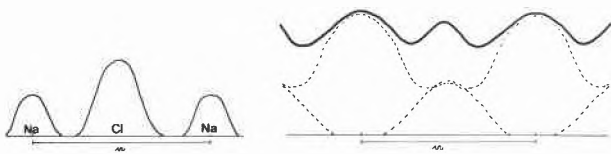


Abb. 13: Überlappung der Teilpattersonsynthesen in Richtung der Na-Cl-Bindung.

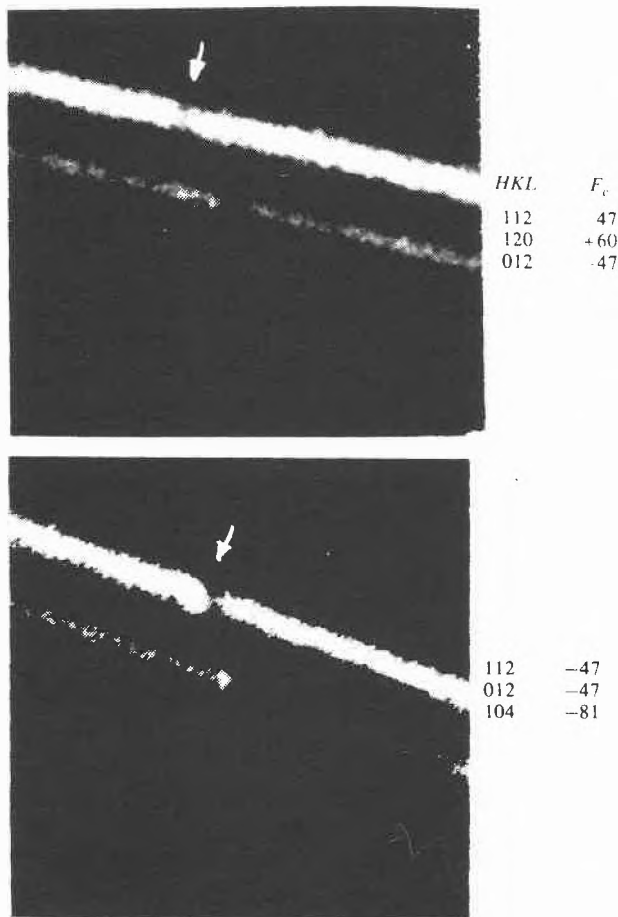


Abb. 14: Beugung eines divergenten Röntgenstrahles an α -Aluminiumoxid im Dreistrahlfall. Der exakte Dreistrahlfall ist mit einem Pfeil markiert.

- a) Positive Strukturinvariante
b) Negative Strukturinvariante

Abb. 13b zeigt, wie sich in Richtung der Na-Cl-Bindung die Teilpattersonsynthesen vollständig überlappen. Die Maxima zeigen wohl die genaue Position der Atome, aber der Verlauf der Elektronendichte zwischen den Atomen kann nur bestimmt werden, falls es gelingt, die richtige Separation vorzunehmen, was jedoch nur durch zusätzliche Informationen ermöglicht wird. Der Eindeutigkeitsatz zeigt also, dass für Koordinationsstrukturen einzig auf Grund der gemessenen Intensitäten eine eindeutige Elektronendichtebestimmung nicht durchführbar ist. Am sichersten wird die fehlende Information durch die Phasen ergänzt. Bei dem bereits auf die Anfänge der Kristallstrukturanalyse zurückgehenden Problem der Phasenmessung scheint nun ein erster Erfolg erzielt worden zu sein. In einem vielbeachteten Vortrag am XI. internationalen Kongress für Kristallographie hat Ben Post über direkte Phasenmessung an annähernd ideal kristallisiertem Germanium und an wenig perfektem α -Aluminiumoxid berichtet [36]. Die Methode beruht auf dem Effekt von Borrmann [37], dass im exakten Dreistrahlfall die Absorption wesentlich geringer als im normalen Zweistrahlfall ist. Abb. 14 zeigt die Röntgenbeugung an α -Aluminiumoxid im Dreistrahlfall. Für negative Strukturinvarianten ist die Zunahme der Absorption links und rechts vom exakten Dreistrahlfall verschieden (Abb. 14b), während sie bei positiven Strukturinvarianten annähernd gleich ist (Abb. 14a). Es muss heute eine Neubegründung der Elektronendichtebestimmung an Koordinationsstrukturen stattfinden, denn nur durch Phasenmessung können gesicherte Resultate erzielt werden. Hier öffnet sich dem Kristallographen ein neues, grosses Arbeitsgebiet. Der Vollständigkeit halber soll noch kurz auf die Eindeutigkeit bei der Strukturbestimmung von Proteinen und Viren eingegangen werden. Bei diesen Makromolekülen kann die Separation der Pattersonsynthese nicht mehr vorgenommen werden, da zu starke Überlappungen auftreten. Einzig aus den Intensitäten lässt sich somit eine eindeutige Lösung nicht erbringen. Die Proteinkristallographen haben nun immer Phasen mit Hilfe von verschiedenen Schweratomderivaten bestimmt. Können die Schweratompositionen in bezug auf einen gemeinsamen Ursprung sicher bestimmt und kann mit genügender Genauigkeit gemessen werden, so erhält man innerhalb der erzielten Auflösung gesicherte Strukturdaten.

Ich hoffe mit diesem Eindeutigkeitsatz gezeigt zu haben, wo die Probleme in der Kristallstrukturanalyse liegen und wo die weitere Forschung ansetzen muss. Einerseits gelingt es auf Grund des Satzes, neue Methoden für die Strukturanalyse zu entwickeln, andererseits zeigt er ganz klar, dass Elektronendichtebestimmungen an einfachen Koordinationsstrukturen mit den herkömmlichen Verfahren nicht möglich sind und dass die Phasenmessung an annähernd ideal gebauten Kristallen unbedingt notwendig ist.

Literatur

- 1 *W. Friedrich, P. Knipping und M. Laue*: Sitzungsbericht der Bayrischen Akad. Wiss. 1915, 303.
- 2 *W. H. Bragg and W. L. Bragg*: Proc. Roy. Soc. A 88, 1913, 428.
- 3 *A. C. Bloomer, J. N. Chapness, G. Bricogne, R. Staden and A. Klug*: Nature 276 (1978) 362.
- 4 *S. C. Harrison, A. J. Olson, C. E. Schutt and F. K. Winkler*: Nature 276 (1978) 368.
- 5 *L. Pauling and M. M. Shappel*: Z. Kristallogr. 75 (1930) 128.
- 6 *W. Nowacki*: Fouriersynthese von Kristallen und ihre Anwendung in der Chemie. p. 137. Verlag Birkhäuser, Basel, 1952.
- 7 *A. L. Patterson*: Phys. Rev. 65 (1944) 195.
- 8 *G. Menzer*: Z. für Naturforschung 4a (1949) 11.
- 9 *R. Hosemann and S. N. Bagchi*: Acta Crystallogr. 7 (1954) 237.
- 10 *R. K. Bullough*: Acta Crystallogr. 14 (1961) 257.
- 11 *R. K. Bullough*: Acta Crystallogr. 17 (1964) 295.
- 12 *M. J. Buerger*: Z. Kristallogr. 143 (1976) 79.
- 13 *M. J. Buerger*: Z. Kristallogr. 145 (1977) 371.
- 14 *A. L. Patterson*: Phys. Rev. 46 (1934) 372.
- 15 *D. C. Champeney*: Fourier Transforms and their Physical Application. Academic Press, London, 1972.
- 16 *P. Engel*: Z. Kristallogr. 137 (1973) 433.
- 17 *P. Engel*: Verhandlungen der Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft (1973) 168.
- 18 *W. Hoppe*: Z. Elektrochemie u. angew. phys. Chemie 61 (1957) 1076.
- 19 *P. Engel*: Z. Kristallogr. (1979), im Druck.
- 20 *P. Engel*: Acta Crystallogr. B 24 (1968) 77.
- 21 *P. Engel*: Z. Kristallogr. 134 (1971) 180.
- 22 *R. B. Woodward, T. Fukunaga and R. C. Kelly*: J. Amer. Chem. Soc. 86 (1964) 3162.
- 23 *P. E. Eaton and R. H. Mueller*: J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972) 1014.
- 24 *L. A. Paquette, M. J. Wyvrat, O. Schaller, D. F. Schneider, W. J. Begley and R. M. Blankenship*: J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 6744.
- 25 *P. Engel*: Z. Kristallogr. (1979), im Druck.
- 26 *J. Karle*: Acta Crystallogr. B 24 (1968) 182.
- 27 *J. Gassmann*: Acta Crystallogr. A 32 (1976) 274.
- 28 *P. Engel*: unpubliziert.
- 29 *P. Engel*: Z. Kristallogr. (1979), im Druck.
- 30 *M. J. Buerger*: Vector space. John Wiley + Sons Inc. New York 1959.
- 31 *T. Ito and W. Nowacki*: Z. Kristallogr. 139 (1974) 161.
- 32 *G. J. H. Van Nes*: Dissertation, Universität Groningen 1978.
- 33 *B. Dawson*: Acta Crystallogr. A 25 (1969) 12.
- 34 *M. Renninger*: Acta Crystallogr. 5 (1952) 711.
- 35 *S. Göttlicher*: Acta Crystallogr. B 24 (1968) 122.
- 36 *B. Post*: Acta Crystallogr. A 35 (1979) 17.
- 37 *G. Borrmann und W. Hartwig*: Z. Kristallogr. 121 (1965) 401.