

Hochauflösende Röntgen-Strukturanalyse

Paul Seiler*

Die genaue, hochauflösende Röntgen-Strukturanalyse kann uns wesentlich mehr chemische oder physikalische Information vermitteln als die rein statische Beschreibung der Kristallstruktur. Seit ungefähr 20 Jahren spielt die genaue Röntgen-Strukturanalyse vor allem bei der Bestimmung der Elektronendichte (Bindungsdichte) in kristallinen Verbindungen eine wichtige Rolle. Sie erfordert allerdings einen experimentellen Aufwand, der denjenigen der Routineanalyse bei weitem übersteigt. Der vorliegende Übersichtsartikel soll einerseits die experimentellen Probleme der hochauflösenden Strukturanalyse veranschaulichen; andererseits wird an einigen interessanten Beispielen gezeigt, dass der Erfolg dieser Methode entscheidend von der Qualität des Röntgen-Experiments abhängt.

1. Einleitung

Das Ziel der traditionellen Röntgen-Strukturanalyse ist die Bestimmung der räumlichen Anordnung von Atomen in kristallinen Verbindungen. Sind die Atompositionen einmal bekannt, so lassen sich interatomare Abstände, Bindungswinkel, Torsionswinkel und andere Eigenheiten der molekularen Geometrie berechnen. Für den Chemiker, der oft nur an der Aufklärung der Konstitution oder der Konfiguration einer Substanz interessiert ist, genügt diese Information vollauf. Strukturanalysen dieser Art erfordern keine hohe Genauigkeit der Atomparameter. Sie können routinemässig in wenigen Tagen (Stunden) durchgeführt werden, oft auch von Personen, die nur über geringe kristallographische Kenntnisse verfügen. Diese für den Chemiker erfreuliche Entwicklung ist eine Folge der vollautomatischen Erfassung von Röntgenintensitäten sowie der Verwendung von raffinierten Computerprogrammen, die uns das kristallographische «Phasenproblem» lösen.

Die hochauflösende Strukturanalyse hat sich in den letzten 20 Jahren zu einem interessanten und wichtigen Zweig der chemisch-kristallographischen Forschung

entwickelt. Ihre Genauigkeit, und somit ihre Aussagekraft, wurde in jüngster Zeit wesentlich verbessert. Im Idealfall kann uns die genaue Strukturanalyse ein sehr detailliertes Modell der molekularen Struktur vermitteln. Dies ist einerseits ein Verdienst der Experimentatoren, denen es gelungen ist, die Messmethoden entscheidend zu verbessern; andererseits ist es aber auch ein Verdienst der Theoretiker, die bei der Behandlung von systematischen Fehlern wichtige Fortschritte erzielt haben. In den Publikationen, in welchen über die Resultate der genauen Strukturanalyse berichtet wird, sind die experimentellen Probleme meistens nur am Rande erwähnt. In diesem Übersichtsartikel möchte ich versuchen, dem Chemiker die experimentellen Aspekte, die durchaus ihren Reiz haben können, etwas näher zu bringen. Darüber hinaus werden auch einige interessante Resultate der genauen Strukturanalyse diskutiert.

2. Ziele der genauen Röntgen-Strukturanalyse

Was auch immer das Ziel einer genauen Strukturanalyse sein mag, wir benötigen in jedem Fall einen Satz von genauen Atomparametern, d. h. Koordinaten (X_i) und Verschiebungsparameter (Vibrationsparameter, U_{ij}). Die Genauigkeit dieser Parameter hängt von verschiedenen Faktoren

Der Autor dieses Beitrags hat den Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1985 «für die Schaffung von neuen Maßstäben bei der exakten Bestimmung von Kristallstrukturen» erhalten (vgl. auch Chimia 40 (1986) 136, 224, 225). Auf Einladung der Redaktion berichtet er über sein Arbeitsgebiet.

ab: der Kristallqualität, dem Messverfahren und der Verarbeitung der gemessenen Röntgenintensitäten, der Auflösung unseres Diffraktionsexperiments, der Methode der Strukturverfeinerung und anderem. Bevor wir uns mit den experimentellen Problemen im einzelnen befassen, sei an einigen Beispielen angedeutet, welche zusätzliche Information chemischer oder physikalischer Art aus genauen Röntgen-Strukturanalysen gewonnen werden kann.

2.1. Deformationsdichte-Studien

Das Hauptinteresse der genauen Strukturanalyse konzentriert sich heute auf die experimentelle Bestimmung der Elektronendichte (Bindungsdichte) in kleineren Molekülen.

Das Röntgen-Experiment liefert uns ein dreidimensionales Abbild der totalen Elektronendichte $\rho_e(r)$. Fig. 1 zeigt die Elektronendichtekarte für TFT (Tetrafluorethylphthalonitril, $C_8F_4N_2$), gemessen bei 98 K, mit Elektronendichtemaxima bis zu $40 e/\text{\AA}^3$ für das schwerste F-Atom. Im Prinzip ist darin die gesamte Information über die chemische Bindung enthalten. Um jedoch die feinen Details der Bindungsdichte besser sichtbar zu machen, wurde das Konzept der Deformationsdichte $\Delta\rho(r)$ eingeführt. Sie ist definiert als Differenz zwischen der beobachteten Dichte $\rho_o(r)$ und derjenigen $\rho_c(r)$, die dem sphärischen Atommodell (Promolekül) entspricht. Die Deformationsdichte $\Delta\rho(r)$ für das TFT-Molekül ist in Fig. 2 abgebildet. In der Molekülebene sehen wir eine deutliche Bindungsdichte im Benzolring (ca. $0.6 e/\text{\AA}^3$), für die exocyclische C-C-Bindung (ca. $0.4 e/\text{\AA}^3$), für die C-N-Dreifachbindung (ca. $0.75 e/\text{\AA}^3$) sowie für das einsame Elektronenpaar am Stickstoffatom (ca. $0.25 e/\text{\AA}^3$). Die Bindungsdichte entlang der polarsten Bindung in diesem Molekül, der C-F-Bindung, ist hingegen sehr gering (ca. $0.1 e/\text{\AA}^3$)^[1].

Falls die Röntgendaten sehr genau sind (und dies ist für TFT der Fall), lohnt es sich, via Multipolverfeinerung die statische Deformationsdichte zu berechnen. Bei diesem Verfahren werden die erwarteten Abweichungen vom sphärischen Atommodell parametrisiert und in die Strukturverfeinerung einbezogen^[2]. Die statische Deformationsdichte, d. h. jene, die dem nicht vibrierenden Molekül entspricht, kann direkt mit der theoretischen Dichte des gleichen oder eines chemisch verwandten Moleküls verglichen werden. Die theoretisch und experimentell bestimmten Bindungsdichten können einander ergänzen, da die Approximationen bzw. Fehler, die bei der einen

*Korrespondenz: P. Seiler
Laboratorium für Organische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16
CH-8092 Zürich

Methode gemacht werden, im wesentlichen unabhängig sind von denjenigen der anderen Methode. Für TFT wurden sowohl die statische als auch die theoretische Deformationsdichte berechnet^[3,4]. Ein Vergleich der beiden zeigt eine detaillierte Übereinstimmung für die C-C-, C-N- und C-F-Bindungsdichte, hingegen sind die experimentell bestimmten Dichtemaxima der einsamen Elektronenpaare an den N- und F-Atomen kleiner als die theoretisch berechneten^[4].

Eine Übersicht über die Erforschung von Elektronendichteverteilungen in Molekülen findet man z. B. im Sammelwerk «Electron Distributions and the Chemical Bond»^[5].

Sehr genaue Röntgenbeugungsdaten enthalten im Prinzip auch Information über den Ionisierungsgrad der Atome in Kristallen. Viele Festkörper, wie zum Beispiel LiF, werden üblicherweise als ionisch bezeichnet. Es ist jedoch schwierig, einen experimentell eindeutigen Beweis zu erbringen, dass diese tatsächlich aus Ionen aufgebaut sind. So zeigt eine vor kurzem veröffentlichte^[6], sehr genaue Röntgen-Strukturanalyse bei 81 K, dass Lithium-tetrafluoroberyllat (Li_2BeF_4) eher aus den neutralen Atomen Li, Be und F aufgebaut ist, als aus den Ionen Li^\oplus , $\text{Be}^{2\oplus}$ und F^\ominus . Die Deformationsdichtekarten für Li_2BeF_4 , die auf dem neutralen oder ionischen Pro-Kristallmodell basieren (Fig. 3), sind sehr ähnlich. Die Dichtemaxima (bis ca. $0.25 \text{ e}/\text{\AA}^3$ entlang den Be-F-Bindungen und bis ca. $0.10 \text{ e}/\text{\AA}^3$ entlang den Li-F-Bindungen) deuten auf einen gewissen Grad von kovalenter Wechselwirkung zwischen den Atomen hin. Die eigentlich erwünschte Information, den Ionisierungsgrad der Atome, können wir aus dieser Darstellung der Ladungsdichte allerdings nicht entnehmen.

Das Hautproblem bei der Ermittlung des physikalisch realen Modells rührt von der Tatsache her, dass sich die Streufaktoren der neutralen Atome von jenen der entsprechenden Ionen nur in einem kleinen Bereich des reziproken Raumes, nahe dem Ursprung, signifikant unterscheiden. Im Rahmen der Röntgen-Strukturanalyse kann das Problem am ehesten im reziproken Raum gelöst werden und zwar folgendermassen: In einem ersten Schritt werden die Atomparameter X_j und U_{ij} aus sehr genauen («high-order»)-Röntgenbeugungsdaten für zwei Modelle bestimmt. Das eine Modell basiert auf sphärischen Neutralatomen, das andere auf konventionellen Ionen. Aus den berechneten Struktur Faktoren der beiden Modelle werden dann die modellempfindlichen Reflexe ermittelt, d. h. jene, die einen Intensitätsunterschied $\Delta I(\text{calc.}) = I(\text{calc.})_{\text{neutral}} - I(\text{calc.})_{\text{ionisch}}$ von mehr als 2% aufweisen. Dies sind grösstenteils Reflexe mit sehr kleinem Streuwinkel θ , die teilweise mit grossen systematischen Fehlern behaftet sind (z. B. Extinktion, Umweganregung etc., siehe Abschnitt 5). Für den Experimentator ist es eine echte Herausforderung, diese Intensitäten genügend genau (auf ungefähr 1%)

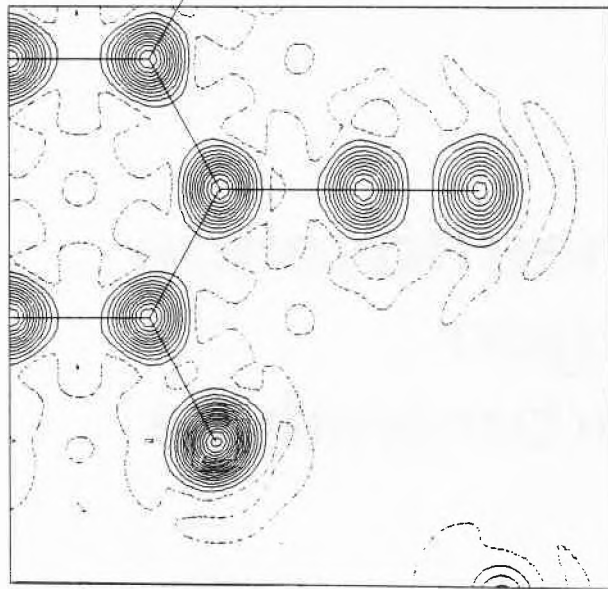


Fig. 1. Elektronendichtekarte $\rho_e(r)$ für Tetrafluoroterephthalonitril (TFT). Die maximale Elektronendichte für das schwerste F-Atom beträgt ca. $40 \text{ e}/\text{\AA}^3$. (Zur Numerierung der Atome vgl. Fig. 2.) In dieser sowie den folgenden Elektronendichtekarten werden volle Linien für positive Dichte, punktierte für Null und gestrichelte für negative Dichte verwendet.

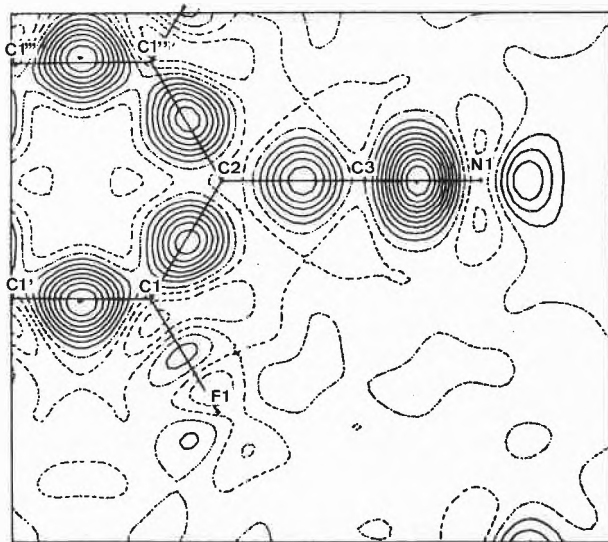


Fig. 2. Deformationsdichtekarte $\Delta\rho(r)$ für TFT in der Molekülebene. Die Konturen sind in Intervallen von $0.075 \text{ e}/\text{\AA}^3$ gezeichnet. Die höchste Dichte befindet sich in der C3-N1-Dreifachbindung (ca. $0.75 \text{ e}/\text{\AA}^3$), jene der C1-F1-Bindung ist sehr gering (ca. $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$).

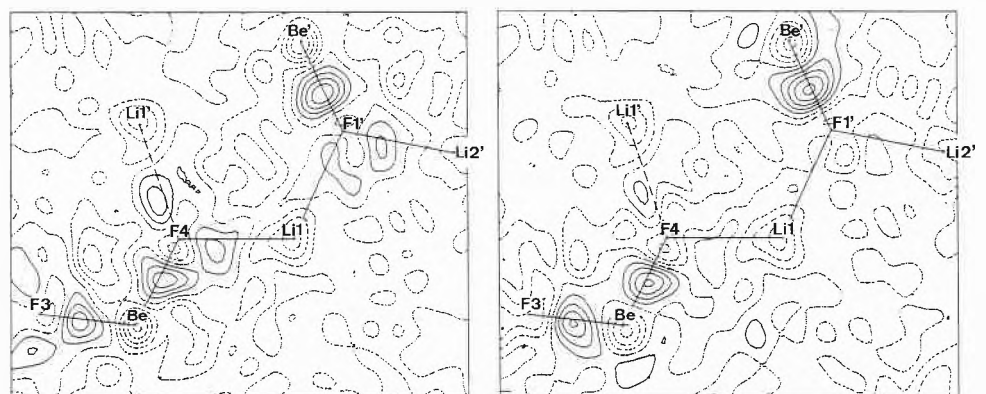


Fig. 3. Deformationsdichte für Li_2BeF_4 , ermittelt bei 81 K. Die Karte links basiert auf dem Neutralatom-Modell, jene rechts auf dem Ionen-Modell. Die Konturen sind in Intervallen von $0.045 \text{ e}/\text{\AA}^3$ gezeichnet. (Die entsprechenden Intervalle wurden in der Erstveröffentlichung^[6] irrtümlicherweise mit $0.015 \text{ e}/\text{\AA}^3$ statt $0.045 \text{ e}/\text{\AA}^3$ angegeben.)

zu messen. Für unsere Analyse von Li_2BeF_4 haben wir 22 Reflexe nach obigem Kriterium ausgewählt, genau gemessen und mit den berechneten Werten verglichen. Tabelle 1 zeigt klar, dass die beobachteten Intensitäten besser mit den Werten des Neutralatom-Modells übereinstimmen. (Die Ladungsdichte im Kristall muss selbstverständlich weder dem einen noch dem anderen Extrem entsprechen, siehe z. B. [6].)

2.2. Analyse der Molekülbewegung in Kristallen

Die Information, die aus routinemässigen Röntgen-Strukturanalysen gewonnen wird, entspricht grösstenteils einer rein statischen Beschreibung der Kristallstruktur. Die genaue Analyse kann jedoch auch zuverlässige Information über die mittlere quadratische Verschiebungsamplitude (U_{ij}) der individuellen Atome liefern. In vielen kristallographischen Publikationen sind die anisotropen Verschiebungsellipsoide qualitativ in Stereozeichnungen (ORTEP) festgehalten. (Zur genauen Definition der U_{ij} -Parameter und deren Verwendung bei der Analyse der Molekülbewegung in Kristallen siehe Ref. [7a].)

Alle Untersuchungen des dynamischen Verhaltens von Molekülen basieren auf einer sorgfältigen Analyse dieser anisotropen Verschiebungsparameter von einer oder mehreren Kristallstrukturen. Als wegweisende Arbeiten auf diesem Gebiet seien erwähnt: «Internal Molecular Motions in Crystals: The Estimation of Force Constants, Frequencies and Barriers from Diffraction Data – A Feasibility Study» von Trueblood und Dunitz [8], «From Crystal Statics towards Molecular Dynamics» von Dunitz [9].

3. Bestimmung von genauen Atomparametern: Das Problem der Auflösung

Die bestmögliche Auflösung, die wir vom Röntgen-Diffraktionsexperiment erwarten können, ist $\lambda/2$ (λ = Wellenlänge des Primärstrahls). Für die im allgemeinen verwendete $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) bedeutet das, dass wir strukturelle Details unterhalb 0.36 \AA nicht mehr unterscheiden können. In der Praxis wird diese Auflösungsgrenze (mit Mo-Strahlung) jedoch nicht erreicht. Dies ist erstens bedingt durch die Geometrie der üblichen Röntgen-Goniometer ($2\theta_{\text{max}} \approx 150^\circ$); zweitens nehmen die Intensitäten mit zunehmendem Betrag des Streuvektors oft so stark ab, dass sie sich nicht mehr signifikant vom Untergrund unterscheiden (infolge der Vibration der Atome und der räumlichen Ausdehnung der Elektronenwolken). Die meisten Röntgen-Strukturanalysen, die bei Raumtemperatur durchgeführt werden, begnügen sich mit «low-order»(lo)-Daten, die $S = 2 \sin \theta/\lambda = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ nicht übersteigen (S ist der Streuvektor, θ der Streuwinkel). Mit so begrenzter Auflösung ist es nicht möglich, sehr genaue Atomparameter zu erhalten, da diese durch die diffusen Valenzelektronen systematisch beeinflusst sind. Um die Positions- und Verschiebungsparameter genau zu bestimmen, gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder wir führen eine kostspielige Neutronenbeugungsstudie durch, die uns X_i und U_{ij} der Atomkerne liefert, oder wir bestimmen diese aus genauen «high-order»(ho)-Röntgendaten ($S > 1.7 \text{ \AA}^{-1}$), wo der Streubeitrag der Valenzelektronen praktisch vernachlässigt werden kann.

Dazu ein Beispiel: Für TFT, gemessen bei 98 K, haben wir den Effekt auf X_i und U_{ij} untersucht, wenn nur lo-Daten ($S < 1.30 \text{ \AA}^{-1}$) oder ho-Daten ($S > 1.70$

\AA^{-1}) oder alle Daten für die («least-squares»)-Verfeinerung verwendet werden [10]. Fig. 4 zeigt systematische Unterschiede in den interatomaren Abständen von mehr als 0.01 \AA (oder mehreren Standardabweichungen) zwischen den drei Verfeinerungen. In der lo-Verfeinerung sind die C(1)-F- und die C(2)-C(3)-Bindungen zu lang, die C(3)-N-Bindung ist jedoch zu kurz verglichen mit den ho-Werten; in der lo-Verfeinerung werden die Atome C(3) und N(1) in die Richtung der Deformationsdichte der Dreifachbindung gezogen (siehe Fig. 2). Die Verfeinerung, welche alle Reflexe bis $S = 2.30 \text{ \AA}^{-1}$ (all) enthält, führt zu Abständen, die ungefähr zwischen den lo- und ho-Werten liegen. Bei Raumtemperatur-Daten und niedriger Auflösung können Abweichungen vom «wahren» Wert noch wesentlich grösser ausfallen [11]. (Für eine detaillierte Analyse der U_{ij} -Parameter siehe [10].)

Der Effekt ist besonders ausgeprägt für leichte Atome. Dies ist auch der Grund, warum X-H-Bindungslängen, bestimmt aus der lo-Röntgenbeugung, um ca. 0.1 \AA kürzer sind als entsprechende Atomabstände aus der Neutronenbeugung. Bei

Tabelle 1. Intensitätsvergleich der 22 sehr genau gemessenen «low-order»-Reflexe ($I(\text{obs.})$) von Li_2BeF_4 mit den berechneten Werten des Neutralatom-Modells ($I(\text{calc.})_{\text{neutral}}$) und des Ionen-Modells ($I(\text{calc.})_{\text{ionisch}}$). Die gemessenen Intensitäten stimmen viel besser mit den Werten des Neutralatom-Modells überein.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	<i>I</i> (obs.)	<i>I</i> (calc.) Neutral	ΔI	<i>I</i> (calc.) Ionisch	ΔI
1	0	1	0.071	977	933	44	920	57
1	1	0	0.075	91 095	90 928	167	93 124	-2 029
2	0	-1	0.104	720	748	-28	546	174
1	0	-2	0.121	46 337	46 331	6	41 221	5 116
1	2	-1	0.128	77 364	77 501	-137	67 563	9 801
2	1	1	0.128	54 495	54 252	243	47 929	6 566
2	0	2	0.142	10 028	9 777	251	9 108	920
2	1	-2	0.161	13 887	13 636	251	12 461	1 426
1	2	2	0.161	13 557	13 461	-96	11 938	1 619
3	1	-1	0.167	594	620	-26	367	227
1	3	1	0.167	10 972	10 947	25	9 622	1 350
0	0	3	0.169	615	489	126	551	64
4	0	1	0.183	8 840	8 441	399	8 912	-72
3	1	2	0.193	177	180	-3	158	19
1	3	-2	0.193	80	76	4	52	28
3	2	1	0.198	3 184	3 043	141	3 304	-120
2	3	-1	0.198	821	779	42	752	69
4	0	-2	0.207	175	161	14	54	121
2	3	2	0.220	11 099	10 774	325	11 809	-710
4	2	-1	0.237	2 805	2 729	76	2 949	-144
2	4	1	0.237	146	176	-30	257	-111
2	0	-4	0.241	322	287	35	268	52

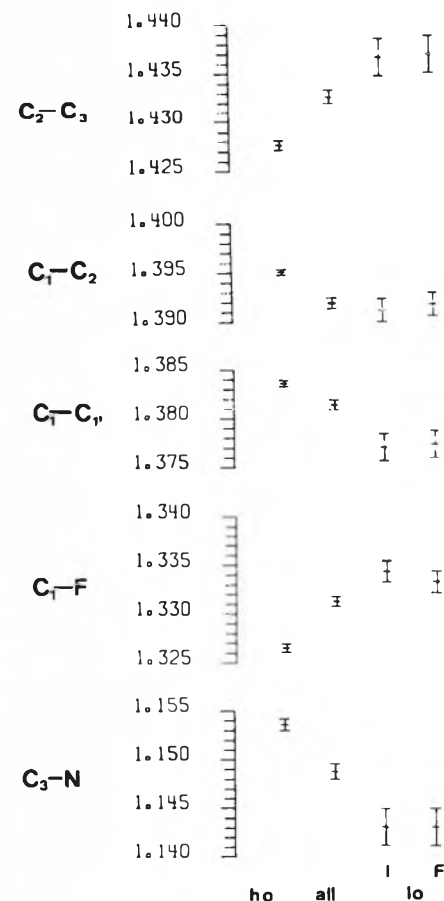


Fig. 4. Vergleich der interatomaren Abstände für das TFT-Molekül (98 K). Die Abstände wurden aus vier «least-squares»-Verfeinerungen ermittelt: (ho) «high-order»-Daten, $S = 2 \sin \theta/\lambda > 1.7 \text{ \AA}^{-1}$; (all) alle Daten, $0 < S < 2.3 \text{ \AA}^{-1}$; (lo) «low-order»-Daten, $S < 1.3 \text{ \AA}^{-1}$, I für Verfeinerung mit Intensitäten, F für Verfeinerung mit den Strukturamplituden [10].

günstigen Bedingungen, d. h. wenige und leichte Atome in der Elementarzelle, kleine atomare Verschiebungsparameter und hohe Auflösung des Röntgen-Experiments, lassen sich jedoch auch die H-Positionsparameter recht genau bestimmen. Erstmals demonstriert wurde dies in der Strukturanalyse von 1,2-Diformylhydrazin ($C_2H_4N_2O_2$) bei 85 K, in welcher die C-H- und N-H-Abstände innerhalb von ca. 0.02 Å mit dem Erwartungswert übereinstimmen^[12].

4. Zum Ablauf der Röntgen-Strukturanalyse

4.1. Züchten eines geordneten Einkristalls

Die Kristallqualität entscheidet vielfach über Erfolg oder Misserfolg der genauen Röntgen-Strukturanalyse. Die Herstellung eines brauchbaren Einkristalls kann in gewissen Fällen allerdings viel schwieriger und zeitraubender sein als die Strukturanalyse selber. Das folgende, interessante Beispiel mag dies verdeutlichen.

Ferrocen ($C_{10}H_{10}Fe$) kristallisiert bei Raumtemperatur stets *ungeordnet* in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$ ($Z = 2$). Das molekulare Symmetriezentrum, bedingt durch diese Raumgruppe, ist jedoch nur statistischer Natur und *simuliert* eine gestaffelte Anordnung der beiden C_5H_5 -Ringe (Fig. 5)^[13]. Mit andern Worten, die in vielen Lehrbüchern abgebildete Struktur von Bis(η^5 -cyclopentadienyl)eisen mit gestaffelten Ringen ist nicht korrekt.

Kühlt man einen Ferrocen-Kristall auf eine Temperatur unterhalb 164 K ab, so entsteht eine neue, trikline Phase. Der transformierte Kristall ist allerdings *verwilligt* und *ungeordnet* und deshalb *unbrauchbar* für eine genaue Strukturanalyse. Durch Sublimation einer kleinen Menge Ferrocen in einer feinen Glaskapillare konnte jedoch ein geordneter Einkristall – unterhalb von 164 K – direkt auf dem Diffraktometer gezüchtet und anschliessend ohne aufzuwärmen vermessen werden^[14]. In der neuen, *geordneten* Tiefemperaturphase (Raumgruppe $F\bar{1}$, $Z = 16$) mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit sind die C_5H_5 -Ringe beinahe *ekliptisch* angeordnet (Fig. 6). Aufgrund dieser geordneten Struktur lässt sich die Unordnung der monoklinen Hochtemperaturphase erklären: Sie entspricht in erster Näherung der Überlagerung von *zwei Molekülen* mit *fast ekliptisch* angeordneten C_5H_5 -Ringen.

Bei noch tieferer Temperatur (unterhalb ca. 110 K) konnte auch die dritte, orthorhombische Phase von Ferrocen kristallisiert werden^[15]. Die wiederum geordnete Struktur, gemessen bei 98 K, ist isomorph mit Ruthenocen^[16] und stabil bis ungefähr 250 K. Die C_5H_5 -Ringe sind hier *exakt ekliptisch* angeordnet.

Es versteht sich von selbst, dass diese Art von Tieftemperaturkristallisation extrem schwierig, zeitraubend und frustrierend sein kann.

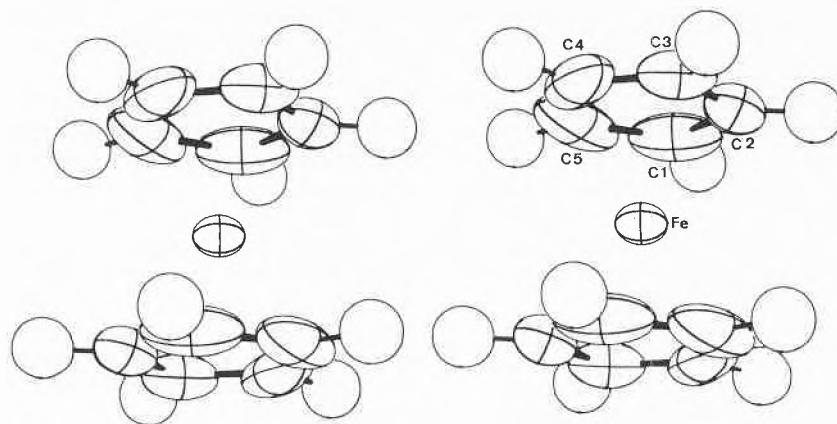


Fig. 5. Ungeordnete Struktur von Ferrocen – mit gestaffelter Anordnung der C_5H_5 -Ringe – bestimmt aus den Raumtemperaturdaten. Das molekulare Symmetriezentrum ist nur statistischer Natur. Die grossen Verschiebungsellipsoide, z. B. am C1- und am C5-Atom, sind teilweise auf die statische Unordnung dieser Struktur zurückzuführen.

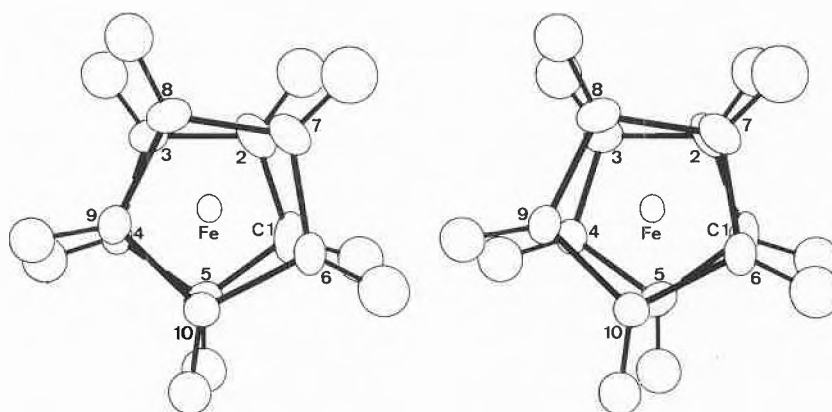


Fig. 6. Geordnete Struktur von Ferrocen – mit fast ekliptisch angeordneten C_5H_5 -Ringen – bestimmt aus den Einkristalldaten bei 100 K.

4.2. Messen der Reflexintensitäten

Das Beugungsbild, welches beim Belichten eines Einkristalls mit monochromatischer Röntgenstrahlung produziert wird, kann auf verschiedene Arten registriert werden^[7a]. Genaue Messungen der relativen, integrierten Reflexintensitäten werden heute jedoch vorwiegend mit einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer durchgeführt. Fig. 7a zeigt die Achsenbezeichnung und Geometrie eines solchen Diffraktometers (Euler-Winkel-Geometrie). Mit den Kreisen ϕ und χ wird der Kristall so orientiert, dass irgendein reziproker Gitterpunkt (r.l.p.) in die Äquatorebene und nahe an die Oberfläche der Ewald-Kugel zu liegen kommt. Mit dem ω -Kreis rotiert man diesen Gitterpunkt durch die Oberfläche der Ewald-Kugel, und mit dem θ -Kreis wird der Zähler positioniert, um die gestreute Intensität zu messen. In Fig. 7b befindet sich der Kristall

im Zentrum der Ewald-Kugel, S_0 ist ein Einheitsvektor entlang des Primärstrahls, S_1 ist ein Einheitsvektor entlang des gebeugten Strahls eines Reflexes. Die Bedingung für die Beobachtung der Röntgenbeugung (Braggsches Gesetz) ist

$$\lambda = 2d \sin \theta \tag{1}$$

Falls diese Bedingung für einen reziproken Gitterpunkt erfüllt ist, so steht $S = S_1 - S_0$ senkrecht auf der reflektierenden Netzebene, und es gilt

$$S = S_1 - S_0 = H = \frac{1}{d^*} = 2 \sin \theta / \lambda \tag{2}$$

S ist der Streuvektor, H der Vektor eines r.l.p. (hkl), d^* der reziproke Abstand der Netzebenen im Kristall, θ der Beugungs- (Bragg-) Winkel, λ die Wellenlänge des Röntgenstrahls.

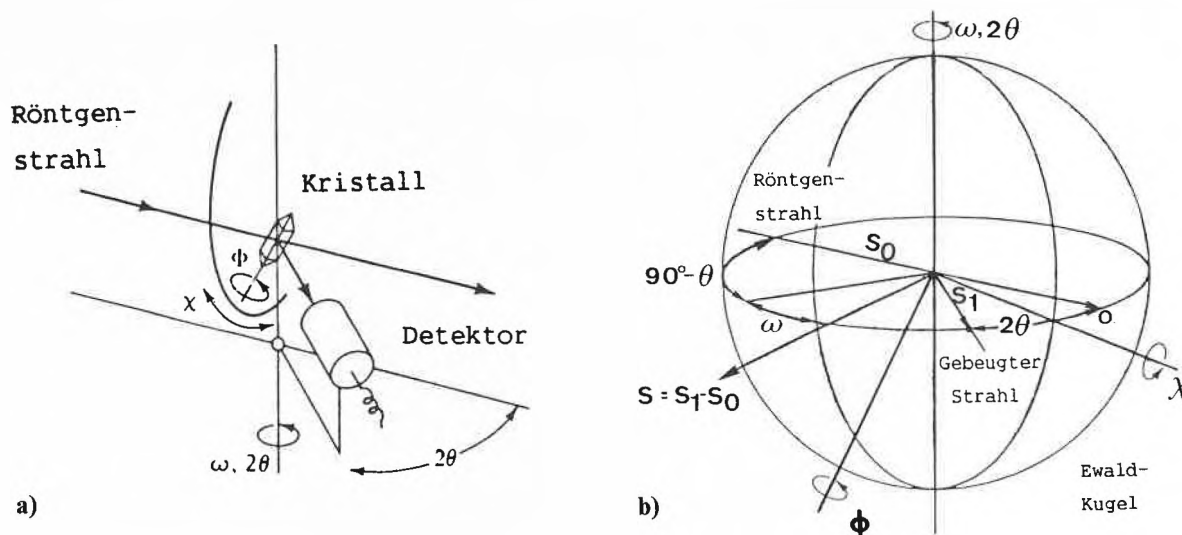


Fig. 7. Achsenbezeichnung und Geometrie für ein Vierkreis-Diffraktometer (Euler-Winkel-Geometrie): (a) Relative Anordnung der Hauptkomponenten (nach Azároff, 1968). (b) Ewald-Kugel mit dem Kristall im Zentrum (nach Young^[34a]); S_0 ist ein Einheitsvektor entlang des Primärstrahls, S_1 ist ein Einheitsvektor entlang des gebeugten Strahls eines Reflexes. Falls das Braggsche Gesetz für einen Reflex (hkl) erfüllt ist, steht $S = S_1 - S_0$ senkrecht auf der reflektierenden Netzebene.

4.3. Ermittlung der beobachteten Strukturamplituden

Die total integrierte Reflexintensität $I_{\text{meas}}(\mathbf{H})$ für einen Kristall in einem homogenen Strahl ist gegeben durch^[17]

$$I_{\text{meas}}(\mathbf{H}) = I_{\text{Bragg}}(\mathbf{H}) \cdot A(1 + \alpha) + \sum_m p_m I_{\text{Bragg}}(\mathbf{H}_m) + \text{Untergrund} \quad (3)$$

$$I_{\text{Bragg}}(\mathbf{H}) = \mathcal{J}_0 \cdot v \cdot Q(\mathbf{H}) \cdot y \quad (4)$$

$$Q(\mathbf{H}) = \frac{a^2 \lambda^3}{V^2} \cdot \frac{P}{\sin 2\theta} \cdot F^2(\mathbf{H}) \quad (5)$$

\mathbf{H} : Vektor eines r.l.p.; \mathcal{J}_0 : Intensität des Primärstrahls pro Einheitsfläche; $I_{\text{Bragg}}(\mathbf{H})$: integrierte gestreute Intensität für einen Reflex (\mathbf{H}) (nur elastische Streuung); $I_{\text{meas}}(\mathbf{H})$: total integrierte Intensität; A : Transmissionskoeffizient (Absorption); α : TDS-Korrektur; $p_m I_{\text{Bragg}}(\mathbf{H}_m)$: Beitrag durch Umweganregung eines Reflexes \mathbf{H}_m (p_m kann positiv oder negativ sein); $Q(\mathbf{H})$: integrales Reflexionsvermögen pro Volumen des Kristalls; v : Volumen des Kristalls; y : Extinktionsfaktor; $a = e^2/mc^2 = 0.2818 \cdot 10^{-12}$ cm für Röntgenstrahlen; λ : Wellenlänge; V : Volumen der Einheitszelle; P : Polarisationsfaktor; θ : Bragg-Winkel, $1/\sin 2\theta = L$: Lorentz-Faktor; $F(\mathbf{H})$: Strukturfaktor.

Um die effektive Bragg-Intensität zu ermitteln, müssen wir den diffusen Untergrund (B) von I_{meas} subtrahieren (Gleichung (3)) und für verschiedene systematische Fehler korrigieren, wie Absorption, Umweganregung, Extinktion, zu kleiner Scan, thermisch-diffuse Streuung (TDS), Strahlenschäden, etc. Nach allen diesen Korrekturen können wir schreiben:

$$I_{\text{Bragg}}(\mathbf{H}) = K(L \cdot P) F^2(\mathbf{H}) \quad (6)$$

oder

$$F^2(\mathbf{H}) = K^{-1}(L \cdot P)^{-1} I_{\text{Bragg}}(\mathbf{H}) \quad (7)$$

Die einzigen Faktoren in Gleichung (7), welche von Reflex zu Reflex variieren, sind L , P und F^2 ; die ersten beiden können leicht berechnet werden, und der dritte ist das Quadrat des Strukturfaktors, dessen Wert wir für jeden einzelnen Reflex messen wollen. K ist ein Skalenfaktor. Für Routineanalysen wird meist auf die Korrektur von systematischen Fehlern verzichtet und für I_{Bragg} wird die Netto-Intensität $I_{\text{net}} = I_{\text{meas}} - B$ eingesetzt.

4.4. Lösen der Struktur

Um die Elektronendichte rekonstruieren zu können, brauchen wir nicht nur den Betrag der gemessenen Strukturamplituden $F(\mathbf{H})$, sondern auch deren relative Phase $\alpha(\mathbf{H})$. Da diese Phasen im allgemeinen nicht experimentell ermittelt werden können, müssen sie durch mathematische Verfahren zurückgewonnen werden. Dies geschieht in den meisten Fällen durch Anwendung der sogenannten direkten Methoden, ein Verfahren, welches die Struktur – zumindest für kleinere Moleküle – fast automatisch ermittelt^[7a]. Für ihre Pionierleistungen auf dem Gebiet der direkten Methoden wurden Herbert A. Hauptman und Jerome Karle mit dem Nobel-Preis für Chemie 1985 ausgezeichnet^[7b].

4.5. Verfeinerung der Strukturparameter

Normalerweise wird das Strukturmodell beschrieben durch einen Satz von Atompositionen (X_i), den Atomtypen, welche diese Positionen besetzen, und entspre-

chenden Verschiebungsparametern (U_{ij}), die der Vibration dieser Atome Rechnung tragen. Die noch relativ ungenauen Strukturparameter aus der Fourier-Synthese werden schliesslich durch Anwendung von «least-squares»-Methoden verfeinert, d. h. man versucht, zwischen der vorgeschlagenen Struktur und den beobachteten Röntgen-Daten eine optimale Übereinstimmung zu erreichen. Am Ende einer Verfeinerung wird ein Zuverlässigkeits-Index berechnet, bekannt als R-Faktor:

$$R = \frac{\sum ||K F_o| - |F_c||}{\sum |K F_o|} \quad (8)$$

F_o und F_c sind die beobachteten bzw. berechneten Strukturamplituden, K ist ein Skalenfaktor.

Ein guter R-Faktor bedeutet allerdings nicht unbedingt, dass die Strukturparameter sehr genau sind. Ein besseres Kriterium für die Genauigkeit sind die berechneten Standardabweichungen der einzelnen Strukturparameter; allerdings muss man die Zuverlässigkeit dieser Werte ebenfalls relativieren (vgl. Abschnitt 3).

Zur Einführung in die Methoden der Röntgen-Strukturanalyse sei hier auf die Monographie «Crystal Structure Analysis» von Glusker und Trueblood verwiesen^[18].

5. Systematische Fehler der gemessenen Röntgenintensitäten

Die kinematische Beugungstheorie bildet die Grundlage für fast alle Röntgen-Diffraktionsexperimente seit 1912. Ein wesentlicher Nachteil dieser Theorie besteht darin, dass der Energieverlust des Primärstrahls beim Streuprozess durch den Kristall ignoriert wird. Mit anderen Worten: Alle Energie, welche im gebeugten Strahl

enthalten ist, wird zum unmodifizierten Primärstrahl addiert. In der Quantensprache stellt die kinematische Theorie die einfache Kollision zwischen Photon und Kristall dar. Sie ist im Prinzip nur anwendbar für den Grenzfall des sehr kleinen Kristalls und in modifizierter Form für den des ideal imperfekten Kristalls. Im Gegensatz dazu berücksichtigt die dynamische Beugungstheorie die Mehrfachkollision im Kristall, d.h. den dynamischen Energieaustausch zwischen dem Primär- und dem mehrfach gebeugten Strahl^[19]. Der Anwendungsbereich dieser Theorie ist in der Praxis allerdings auf den (perfekten) Idealkristall beschränkt. Systematische Fehler wie Absorption, Extinktion oder Umweganregung sind im wesentlichen auf die Unzulänglichkeit der kinematischen Theorie zurückzuführen.

5.1. Abschätzen der Kristallqualität

Die sorgfältige Auswahl des Einkristalls ist von grösster Bedeutung, wenn Röntgen-Daten von hoher Qualität erreicht werden sollen. Der «ideale» Kristall für die Datensammlung sollte auf der molekularen (atomaren) Ebene so rein sein wie möglich, nicht verzwilligt, optimal in Grösse und Form, und zudem sollte er eine homogene Mosaikverteilung aufweisen. Mit einem sphärischen Kristall lassen sich Fehler reduzieren, die durch den inhomogenen Querschnitt des Primärstrahls verursacht werden. Darüber hinaus kann die photoelektrische Absorption für sphärische Kristalle mit bekanntem Radius einfach berechnet werden*).

Hinsichtlich der Approximationen der kinematischen Theorie sollte der Kristall so klein wie möglich sein, um Absorption, Umweganregung und Extinktionsfehler zu reduzieren. Wenn aber Hochauflösungsdaten erwünscht sind ($S > 1.7 \text{ \AA}^{-1}$), muss der Kristall gross genug sein (typische lineare Abmessungen ca. 0.3 bis 0.5 mm), damit die Reflexintensitäten bei hohen Beugungswinkeln überhaupt registriert werden können. Da die Vibration der Atome bei Raumtemperatur für die meisten weichen molekularen Verbindungen gross ist, müssen genaue Intensitätsmessungen bei tiefer Temperatur (ca. 80 bis 100 K) durchgeführt werden. Solche Tieftemperaturmessungen sind nicht trivial und verlangen eine besondere experimentelle Sorgfalt, damit die Genauigkeit der Daten nicht zusätzlich beeinträchtigt wird.

*) Die Vernachlässigung der Absorptionskorrektur für sphärische, absorbierende Kristalle führt im wesentlichen zu einem zu kleinen mittleren Temperaturfaktor. Für einen Kristall mit ungleichen Abmessungen (z. B. ein Kristallplättchen) kann der Absorptionsfehler zu einer zusätzlichen Anisotropie der atomaren Verschiebungsparameter führen. Methoden zur Absorptionskorrektur wurden von Walker und Stuart zusammenfassend beschrieben^[20].

5.2. Extinktion

Extinktion ist ein Hauptproblem bei der exakten Röntgen-Strukturanalyse. Sie mindert insbesondere die Genauigkeit der starken Reflexe, da diese den grössten Energieanteil vom einfallenden Primär-

strahl wegstreuen. In der kinematischen Approximation ist die gebeugte Intensität von einem ideal imperfekten Kristall proportional zu $F^2(H)$. Für (perfekte) Idealkristalle ist sie jedoch proportional zu $F(H)$, entsprechend der dynamischen

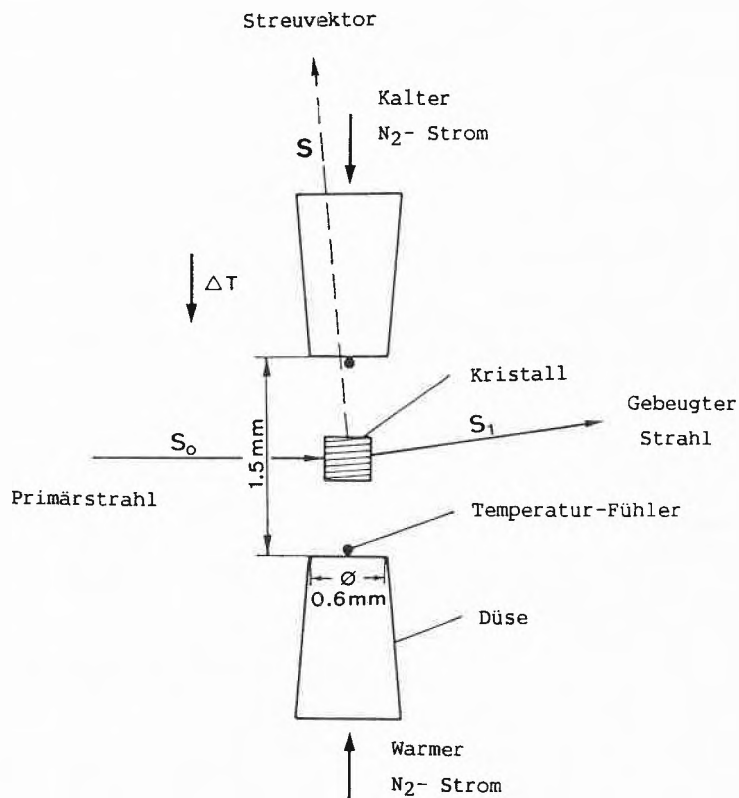


Fig. 8. Schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Erzeugung eines Temperaturgradienten am Kristall. Der Gradient muss in der Ebene von S_1 und S_0 und senkrecht zu S_0 auf den Kristall einwirken. Die mittlere Temperatur am Kristall wurde bei ca. 293 K konstant gehalten.

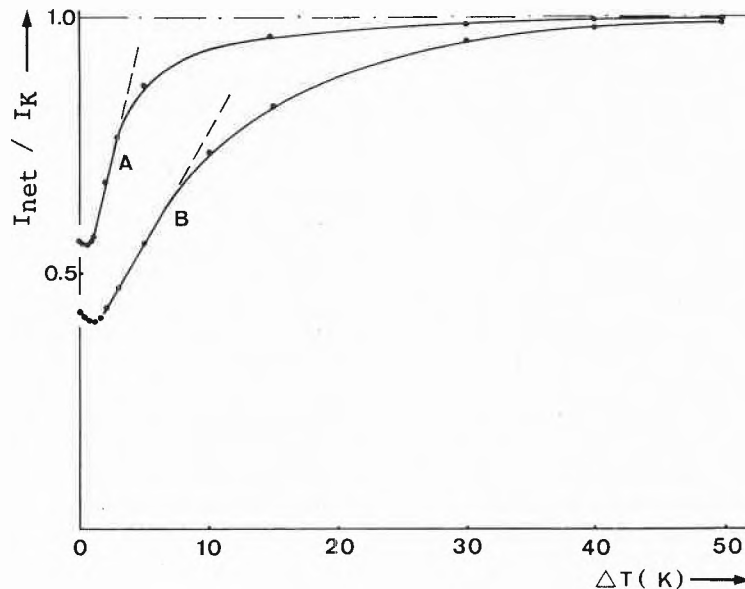


Fig. 9. Annäherung der integrierten Intensität I_{net} des starken (1,0,0)-Reflexes an die erwartete kinematische Intensität $I_k(1,0,0)$ mit zunehmender Temperaturdifferenz ΔT am Kristall von $C_{12}H_{24}O_6 \cdot KNCS$: Kurve A für $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung, Kurve B für $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung. Beim Entfernen des Temperaturgradienten ist die Intensität vom Ausgangszustand ($\Delta T = 0$) nicht zu unterscheiden.

Theorie. Für reale Kristalle kann die beobachtete Intensität zwischen den zwei Extremen liegen.

Die Abweichung von gemessenem und kinematisch berechnetem integralem Reflexionsvermögen bezeichnet man als Extinktion. Darwins^[21] erste Behandlung von Extinktion basierte auf dem Mosaik-Kristallmodell und führte zur Unterscheidung zwischen «Primär»- und «Sekundär»-Extinktion. Primärestinktion beruht auf der Schwächung des einfallenden Strahls beim Durchdringen einer kohärent streuenden Domäne (Mosaikblock). Primärestinktion ist umgekehrt proportional zu λ und $F(H)$ und wird erst signifikant, wenn die perfekten Kristalldomänen eine kritische Grösse, die sogenannte Primärestinktionslänge erreichen. Sind die Domänen kleiner als ca. 10^{-5} cm, so kann Primärestinktion vernachlässigt werden. Trotzdem kann ein einfallender Strahl geschwächt werden, und zwar als Folge der parallelen Orientierung der kleinen, perfekten Domänen. Diese Art von Intensitätsverlust wird Sekundärestinktion genannt. Sie ist um so grösser, je dicker der Kristall und je besser die Domänen untereinander ausgerichtet sind. Darwins Extinktionstheorie ist inzwischen wesentlich verbessert und in die «least-squares»-Verfeinerung von Kristallstrukturen integriert worden (siehe z. B. die Beiträge von Zachariasen^[22], Bekker und Coppens^[23]). Die neueren Extinktionsmodelle sind zwar erfolgreich, trotzdem ist die kinematische Behandlung des Problems, d. h. die Unterscheidung zwischen Primär- und Sekundärestinktion (oder zwischen kohärenter und inkohärenter Streuung) nach wie vor mangelhaft. Kato^[24] postuliert, dass eine wellenoptische Behandlung des Problems der kinematischen vorgezogen werden sollte, wenn die mittlere räumliche Korrelationslänge im Kristall grösser ist als eine kritische Distanz Λ (vergleichbar mit der Primärestinktionslänge).

Die berechneten Extinktionskorrekturen, insbesondere für sehr starke Reflexe, sind oft mit grosser Unsicherheit behaftet. In gewissen Fällen ist es jedoch möglich, die kinematischen Intensitäten experimentell zu bestimmen. So kann die Intensität eines Reflexes als Funktion der Kristalldicke q gemessen und für den Wert $q = 0$ extrapoliert werden^[25]. Oder man misst die Reflexintensität als Funktion der Wellenlänge λ und extrapoliert daraus den Wert für $\lambda = 0$ ^[26]. Beide Methoden können zu zuverlässigen Resultaten führen, falls Primärestinktion vernachlässigt werden kann.

Bei einer anderen Methode werden elastische Spannungen im Kristall erzeugt, um dadurch die Kristallperfektion zu reduzieren. Den Zusammenhang zwischen einer graduellen elastischen Änderung der Kristallperfektion und dem Extinktionsverhalten haben wir für einen Kristall der Additionsverbindung $C_{12}H_{24}O_6 \cdot KNCS$ untersucht^[27]. In diesem Experiment wurde ein Einkristall einem Temperaturgradienten

ausgesetzt (Fig. 8). Fig. 9 zeigt, dass die integrierte Intensität des starken (1,0,0)-Reflexes ($F_c = 63.7$) mit zunehmendem Temperaturgradienten drastisch erhöht, die Extinktion also verringert wird. In der Tat erreicht die integrierte Intensität bei einer Temperaturdifferenz $\Delta T \approx 50K$, gemessen in der Nähe der beiden gegenüberliegenden Kristallflächen, fast den erwarteten kinematischen Wert I_k für $MoK\alpha$ -Strahlung (Kurve A) und für $CuK\alpha$ -Strahlung (Kurve B). Aus Fig. 10 geht hervor, dass der Temperaturgradient nicht nur einen Intensitätszuwachs, sondern auch eine Verbreiterung des Reflexprofils bewirkt. Bis zu einem Grenzwert sind beide Effekte reversibel, d. h. nach Entfernen des Temperaturgradienten sind sowohl die integrierte Intensität als auch das Reflexprofil vom Originalzustand nicht zu unterscheiden. Die Intensitätszunahme kann wie folgt interpretiert werden: Wenn der Kristall einem Temperaturgradienten ausgesetzt ist, werden die Netzebenen senkrecht zum Gradienten infolge der ungleichen thermischen Ausdehnung in verschiedenen Kristallregionen gekrümmt (Fig. 11). Wir können annehmen, dass diese Gitterdeformationen die exakte Phasenbeziehung zwischen den verschiedenen Kristallregionen (eine Voraussetzung für Primärestinktion) zerstört. Im Sinne des allgemeineren Formalismus von Kato^[24] wäre die Intensitätszunahme eine Folge der Verkleinerung der mittleren räumlichen Korrelationslänge im Kristall.

5.3. Umweganregung

Umweganregung oder Mehrfachbeugung^[28] verschlechtert besonders die Ge-

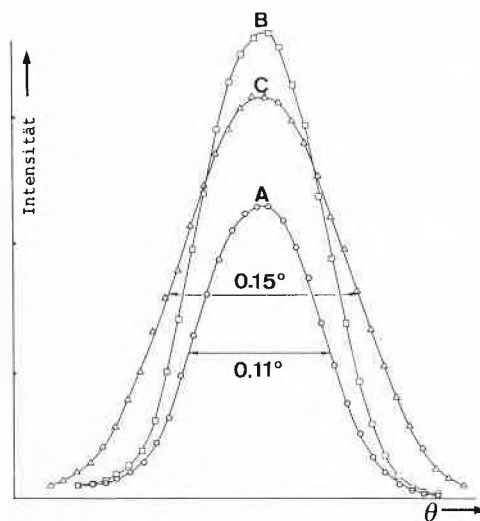


Fig. 10. Intensitätszunahme und Profilverbreiterung des (1,0,0)-Reflexes (vgl. Fig. 9) mit zunehmender Temperaturdifferenz: Für A ist $\Delta T = 0$, für B ≈ 5 K und für C ≈ 50 K. Mit $\Delta T \approx 50$ K beträgt der Extinktionsfehler weniger als 2%. Beim Entfernen des Temperaturgradienten ist sowohl die integrierte Intensität als auch das Reflexprofil vom Ausgangszustand nicht zu unterscheiden. Das Experiment kann beliebig oft wiederholt werden.

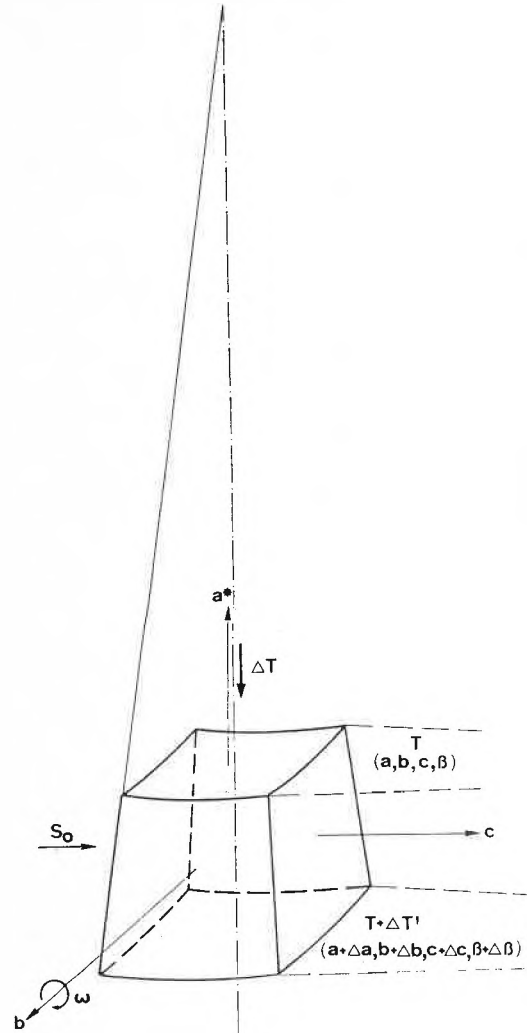


Fig. 11. Schematische Darstellung der Kristalldeformation bei Induzierung eines Temperaturgradienten senkrecht zu S_0 und der Kristallachse b. Die Krümmung der Netzebenen zerstört die exakte Phasenbeziehung zwischen den verschiedenen Kristallregionen, was zu einer drastischen Reduktion der Extinktion führt.

naugigkeit der schwachen lo-Reflexe. Wenn zwei reziproke Gitterpunkte die Oberfläche der Ewald-Kugel gleichzeitig berühren, kann Intensität vom stärkeren Reflex in Richtung des schwächeren Reflexes gebeugt werden, wie dies in Fig. 12 schematisch dargestellt ist. Wir nehmen an, die Ebenen H_1 und H_2 seien in bezug auf den Primärstrahl so orientiert, dass das Bragg'sche Gesetz für beide Ebenen erfüllt ist.

$$H_1 = \frac{S_1 - S_0}{\lambda} \tag{9}$$

$$H_2 = \frac{S_2 - S_0}{\lambda} \tag{10}$$

S_1 und S_2 sind Einheitsvektoren entlang der beiden gebeugten Strahlen, S_0 ist entlang des einfallenden Strahls gerichtet. Subtrahiert man Gleichung (10) von (9), so erhält man

$$H_1 - H_2 = \frac{S_1 - S_2}{\lambda} \tag{11}$$

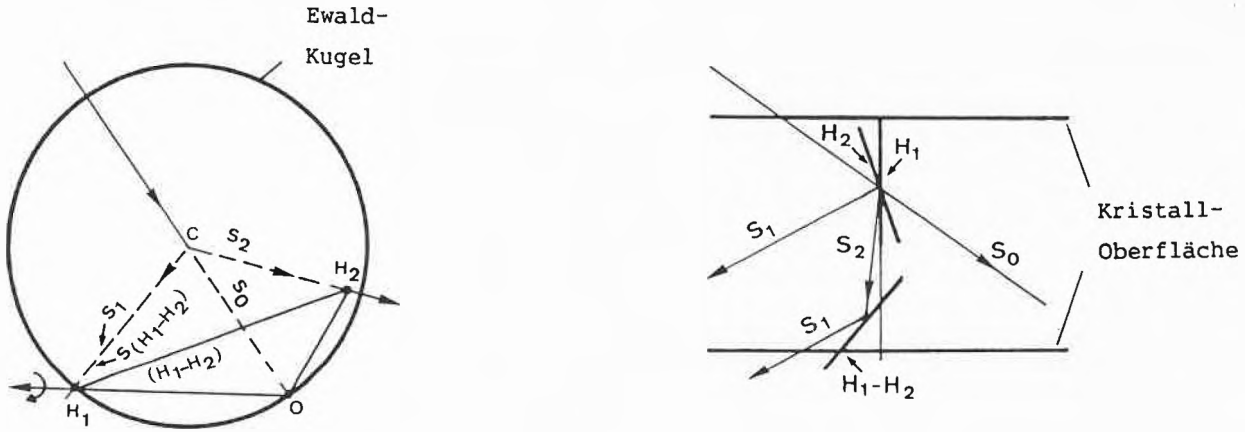


Fig. 12. Schematische Darstellung der Umweganregung (nach Post, 1979). Links: Die Ebenen H_1 und H_2 sind in bezug auf den Primärstrahl so orientiert, dass das Braggsche Gesetz für beide erfüllt ist. Der von der Ebene H_2 gebeugte Strahl (S_2) agiert wie ein «Primärstrahl», welcher durch die Ebene $H_1 - H_2$ nochmals gebeugt wird, und zwar in Richtung von S_1 . Daher enthält die am Detektor gemessene integrierte Intensität nicht nur den gewünschten H_1 -Reflex, sondern auch den diesem überlagerten $(H_1 - H_2)$ -Reflex. – Rechts: Veranschaulichung von Umweganregung innerhalb des Kristalls.

Der gebeugte Strahl von H_2 agiert nun wie ein «Primärstrahl», welcher nochmals durch die Ebene $H_1 - H_2$ in die Richtung von H_1 gebeugt wird. Daher enthält die am Detektor gemessene integrierte Intensität nebst dem H_1 -Reflex die Intensität des überlagerten $(H_1 - H_2)$ -Reflexes. Ähnlich kann der $(H_2 - H_1)$ -Reflex, welcher durch Doppelbeugung von S_1 entsteht, dem H_2 -Reflex überlagert sein. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Umweganregung wird um so höher, je grösser die Ewald-Kugel, je dicker deren Oberfläche und je grösser die Einheitszelle ist. Umweganregung wird auch öfter auftreten, wenn ein Kristall mit einer Symmetrieachse parallel zur ϕ -Achse eines Vierkreis-Diffraktometers orientiert ist^[29]. Die zusätzliche Reflexintensität, die durch Umweganregung erzeugt wird, hängt vom Streuvermögen der involvierten Ebenen ab, von der Kristallperfektion und anderen Faktoren^[30]. Umweganregung kann beobachtet werden, wenn ein Kristall um den Beugungsvektor H_1 rotiert und die Intensität bei verschiedenen (ψ)-Winkeln gemessen wird. Fig. 13 zeigt das Intensitätsprofil für drei sehr schwache, symmetrieäquivalente «low-order»-Reflexe eines Li_2BeF_4 -Kristalls (Raumgruppe $R\bar{3}$, $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, $T = 81\text{K}$)^[6]. Die Intensitätsfluktuationen, verursacht durch Umweganregung, treten als scharfe Spitzen auf, welche zwischen einem kleinen Betrag und mehreren hundert Prozent variieren. Wenn man den Mittelwert nur aus den individuell gemessenen Intensitäten innerhalb der eingezeichneten flachen Region des Profils berechnet, so ist die interne Übereinstimmung zwischen symmetrieäquivalenten Reflexen besser als 1%.

Um Umweganregung zu reduzieren, sollte der Kristall nicht parallel zu einer Rotationsachse des Diffraktometers orientiert werden. Jeder Reflex muss bei verschiedenen ψ -Winkeln oder in verschiede-

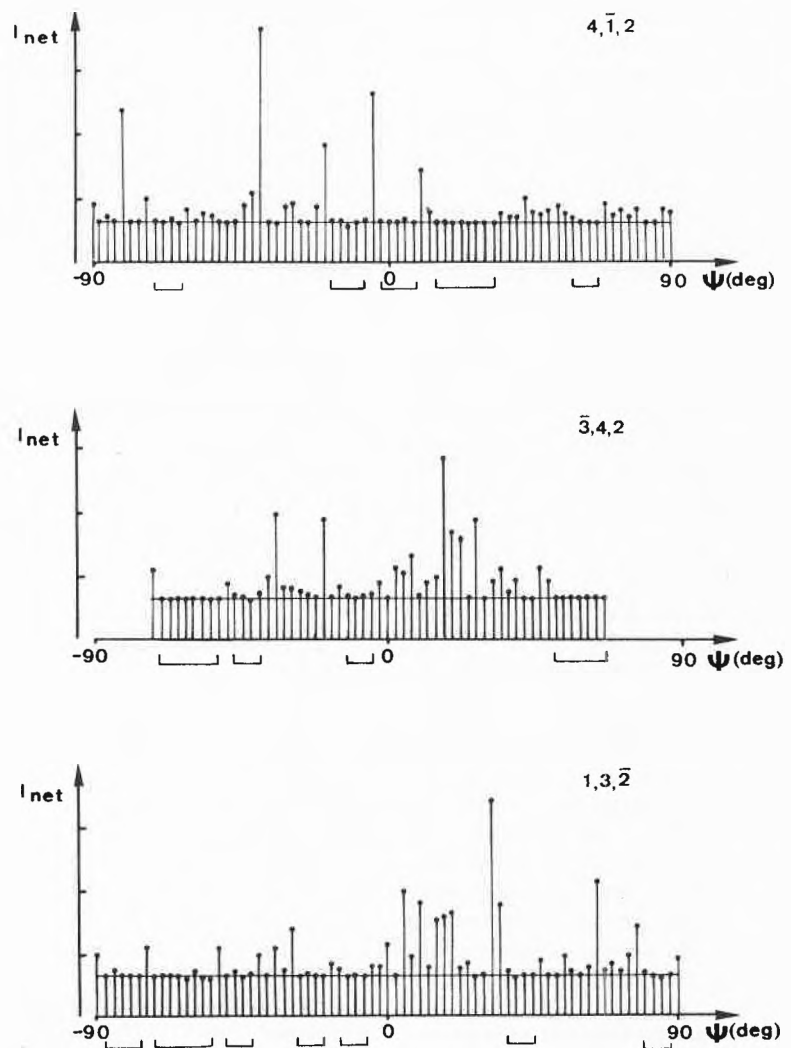


Fig. 13. Azimut-Intensitätsprofil für drei symmetrieäquivalente, schwache lo-Reflexe, gemessen an einem Li_2BeF_4 -Kristall ($\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung, $T = 81\text{K}$). Im Azimut-Scan wird der Kristall um H_1 gedreht. Dadurch kommen zusätzliche Gitterpunkte (z. B. H_2 in Fig. 12) nach und nach in die Reflexionsposition, so dass wiederholt Umweganregung auftreten kann. Die durch Umweganregung verursachten Intensitätsfluktuationen sind als scharfe Spitzen zu erkennen. Bleibt die Mittelung der individuell gemessenen Intensitäten auf die eingezeichnete flache Region beschränkt, so ist die Übereinstimmung zwischen den drei Reflexen besser als 1%.

nen symmetrieäquivalenten Positionen gemessen werden. Beim Überprüfen der gemessenen Daten können durch Umweganregung «verunreinigte» Intensitäten grössenteils entdeckt und eliminiert werden. Es gibt auch Methoden zur Berechnung von Kristallorientierungen, bei denen grosse Beiträge von Umweganregung vermieden werden^[31].

5.4. Effektive Integration der Intensitäten

Die beiden gebräuchlichsten «Scan»-Arten zur Messung der integrierten Reflexintensitäten auf einem Vierkreis-Diffraktometer sind in Fig. 14 dargestellt. Im ω -Scan wird der Reflex in kleinen Schritten durch die Oberfläche der Ewald-Kugel bewegt, die gestreute Intensität durch einen stationären Szintillationszähler registriert.

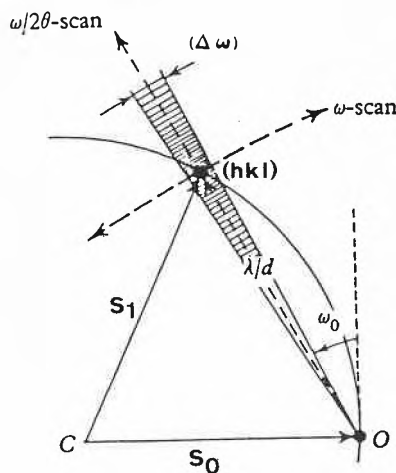


Fig. 14. Schematische Darstellung des ω - und $\phi/2\theta$ -Scans (nach Alexander und Smith, 1962). Die Grösse des Scan-Winkels $\Delta\omega$ ist abhängig von der Dispersion des Primärstrahls, dessen Divergenz, der Grösse des Kristalls und dessen Mosaikverteilung.

Im $\omega/2\theta$ -Scan rotieren beide Kreise konzentrisch, wobei die Winkelgeschwindigkeit von 2θ doppelt so gross ist wie jene von ω . Die Grösse des Scan-Winkels und die Form des Intensitätsprofils (Fig. 14 und 15) sind abhängig von der Dispersion des Primärstrahls (τ_x), dessen Divergenz (τ_x), der Grösse des Kristalls (τ_c) und dessen Mosaikverteilung (τ_m). In Wirklichkeit kann man das Intensitätsprofil als Konvolution dieser vier Komponenten betrachten^[32]. Der minimale Scan-Bereich sollte den ganzen Bragg-Peak einschliessen; er wird normalerweise als $\Delta\omega = A + B \tan \theta$ bestimmt, wobei A von τ_c , τ_m und τ_x und B von τ_x abhängt. Fig. 15 zeigt ein idealisiertes Reflexprofil. Die Untergrundintensität (B), verursacht durch Luftstreuung, Fluoreszenz, Compton-Streuung, weisser Strahlung, TDS, elektronisches Rauschen etc., muss von der Peak-Intensität (I_{meas}) subtrahiert werden. Der homogene Beitrag kann durch Messungen an den Scan-Grenzen abgeschätzt werden. Wenn $B = B_1 + B_2$,

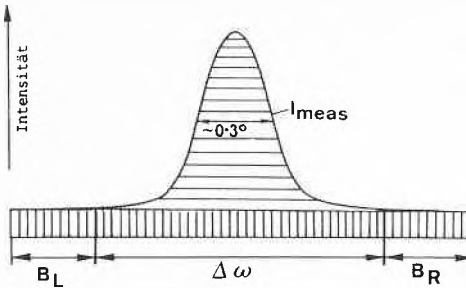


Fig. 15. Idealisiertes Profil eines «low-order»-Reflexes. Um die integrierte Netto-Intensität zu ermitteln, muss der Untergrund ($B_1 + B_2$) von der Peak-Intensität I_{meas} subtrahiert werden.

während der Zeit $2t_B$ gemessen wird und wenn t_p die für das Abtasten eines Reflexes erforderliche Zeit ist, so beträgt die integrierte Netto-Intensität

$$I_{net} = I_{meas} - [(B_1 + B_2) t_p / 2t_B] \quad (12)$$

Die Standardabweichung von I_{net} kann abgeschätzt werden als

$$SIGSTAT = \{ I_{meas} + [(B_1 + B_2) (t_p / 2t_B)^2] + p^2 I_{net}^2 \}^{-1/2} \quad (13)$$

wobei der letzte Term der Instabilität unserer Messapparatur Rechnung tragen sollte^[33].

«High-order»-Reflexe misst man im allgemeinen mit dem $\omega/2\theta$ -Scan wegen der zunehmenden Dispersion (τ_x) mit zunehmendem Beugungswinkel. Für «low-order»-Reflexe kann ein ω -Scan vorteilhaft

ter sein, besonders wenn die Mosaikverteilung (τ_m) gross ist. Die optimale Wahl der Scan-Art, des Scan-Winkels ($\Delta\omega$) und der Zählrohrlende ist wichtig für die genaue Datensammlung^[34]. Deshalb wurde ein Verfahren entwickelt, welches das Profil für jeden einzelnen Reflex analysiert sowie den Peak- und Untergrundbereich optimiert^[35]. Eine Alternative besteht darin, dem beobachteten Reflexprofil eine Peak- und Untergrundfunktion anzugleichen^[36]. Das Hauptziel dieser Verfahren ist es, I_{net}/σ (I_{net}) zu verbessern oder die totale Messdauer zu reduzieren, ohne die relative Genauigkeit wesentlich zu beeinträchtigen. Das Kriterium des optimalen Peak- und Untergrundbereichs ist jedoch für alle Verfahren mehr oder weniger willkürlich, besonders in bezug auf «high-order»-Reflexe.

5.5. Fehler durch Begrenzung des Integrationswinkels

Das Hauptproblem bei der genauen Bestimmung des wahren Werts von $\Delta\omega/\Delta 2\theta$ (insbesondere bei hohem θ) besteht darin, dass die Bragg-Intensität innerhalb eines machbaren Integrationswinkels nicht auf Null fällt. Die Dispersion der Wellenlänge $d\theta/d\lambda$ für einen Bragg-Reflex ist $\tan \theta/\lambda$. Der in der Praxis verwendete Scan-Winkel hingegen ist beinahe unabhängig von θ , auch wenn man die $(\alpha_1 - \alpha_2)$ -Aufspaltung zu einem konstanten Wert addiert. Der Fehler, schematisch dargestellt in Fig. 16, führt zu einer zunehmenden Unterschätzung der effektiven Netto-Intensität bei zunehmendem Beugungswinkel.

Nach einem Vorschlag von Alexander und Smith^[32] müssen wir die Intensität ei-

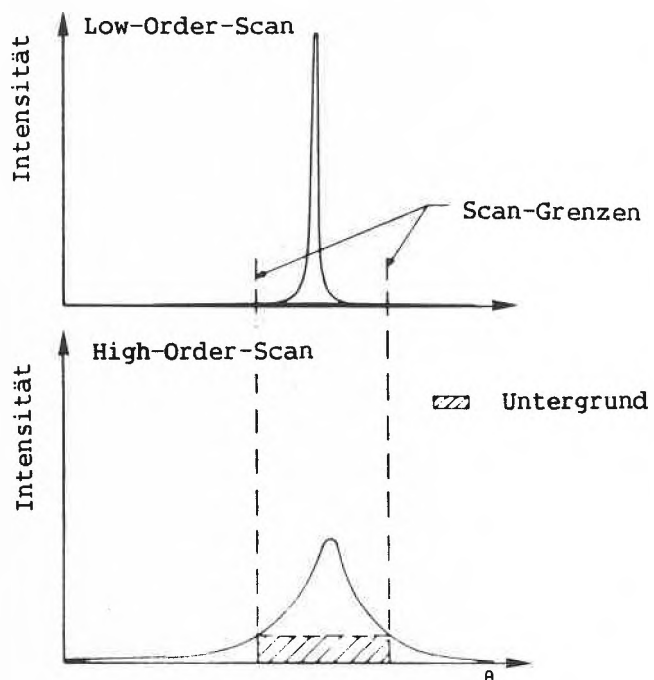


Fig. 16. Fehler durch Begrenzung des Integrationswinkels, schematisch dargestellt für einen «low-order»- und einen «high-order»-Reflex (nach Denne^[37]). Die Bragg-Intensität fällt nicht auf Null innerhalb eines machbaren Integrationswinkels. Dies führt zu einer zunehmenden Unterschätzung der effektiven Bragg-Intensität bei zunehmendem Beugungswinkel.

nes «high-order»-Reflexes ($S = 2.4 \text{ \AA}^{-1}$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $3^\circ \omega/2 \theta$ -Scan) um ca. 8% anheben, jene eines «low-order»-Reflexes ($S = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$) jedoch nur um ca. 1%. Denne^[37] hat eine Korrektur für diesen Fehler hergeleitet, die auf einem Wellenlängenspektrum eines Diffraktometers basiert, und gezeigt, dass die mittleren atomaren Verschiebungsparameter nach der Korrektur kleiner werden. Ob die korrigierten Werte physikalisch realistischer sind als die unkorrigierten, hängt jedoch davon ab, wieviel thermisch-diffuse Strahlung (TDS) in den integrierten Intensitäten enthalten ist. In der Praxis ist die Form eines Reflexprofils nicht einfach, und eine Unterscheidung zwischen den Schwänzen vom Bragg-Peak und der nicht-linearen TDS-Intensität ist schwierig. Der zu kleine Integrationswinkel verringert die Bragg-Intensität, während sie durch TDS erhöht wird.

5.6. Thermisch-diffuse Streuung (TDS)

Die Temperaturbewegung der Atome vermindert nicht nur die Bragg-Intensität, sie produziert auch eine diffuse Strahlung, welche im reziproken Raum nicht homogen verteilt ist. Bei der Bragg-Streuung bleiben die Energie und die Wellenlänge des Röntgen-Photons unverändert, d.h. die Streuung ist elastisch. Bei der thermisch-diffusen Streuung wird Vibrationsenergie (Phononen von einem oder mehreren Quanten) zwischen dem einfallenden Photon und dem Kristall ausgetauscht, die einfallende Strahlung wird inelastisch gestreut. Die Änderung der Energie bzw. Wellenlänge ist sehr klein für Röntgenstrahlen, da die Energie der Phononen (10^{-2} eV) nur einen kleinen Bruchteil der Energie der Röntgenstrahlung (ca. 10^4 eV) ausmacht. Die inelastische, jedoch kohärente Einphonon-Streuung, welche am meisten zur Phonon-Streuung beiträgt, hat ein Maximum am reziproken Gitterpunkt. Verglichen mit dem Bragg-Peak ist das TDS-Profil jedoch weniger scharf (vgl. Fig. 17).

Der nicht-lineare TDS-Anteil in einem Reflexprofil wird bei der üblichen Untergrundkorrektur nur teilweise subtrahiert, was zu einer Überschätzung der wahren Bragg-Intensität führt. Der TDS-Beitrag hängt von den physikalischen Eigenschaften des Kristalls ab (elastische Konstanten, Temperatur, Kristallperfektion), vom Instrumentenprofil sowie vom Messverfahren (Scan-Typ, Scan-Winkel, Blenden-grösse^[25,38]). TDS ist gross für weiche molekulare Verbindungen mit relativ niedrigen elastischen Konstanten und erhöht sich mit steigender Temperatur und zunehmender Länge des Streuvektors. Der relativ gemessene TDS-Anteil im Reflexprofil nimmt zu, je grösser der Scan-Bereich und die Zählrohrblende gewählt werden. Mit einem Standard-Vierkreis-Diffraktometer lässt sich TDS zwar leicht feststellen, jedoch nur mit enormen Zeitaufwand befriedigend korrigieren^[34].

TDS-Korrekturen werden meistens

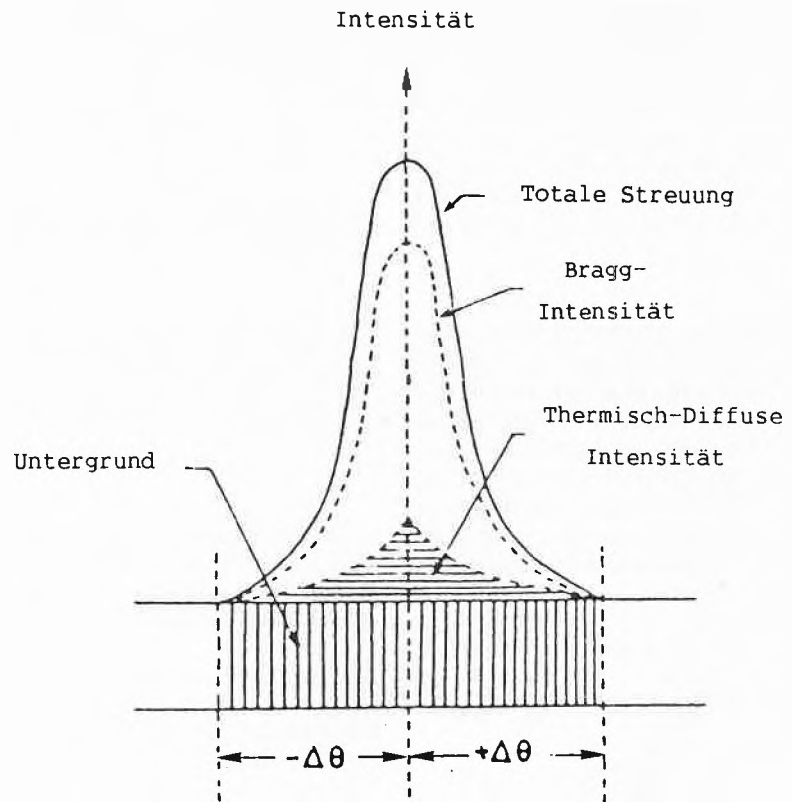


Fig. 17. Beitrag von Bragg-Streuung und thermisch-diffuser Streuung zur integrierten Reflexintensität (nach Lucas, 1969). Der nicht-lineare TDS-Anteil im Reflexprofil wird bei der üblichen Untergrundkorrektur nur teilweise subtrahiert. Dies führt zu einer zunehmenden Überschätzung der wahren Bragg-Intensität bei zunehmendem Beugungswinkel.

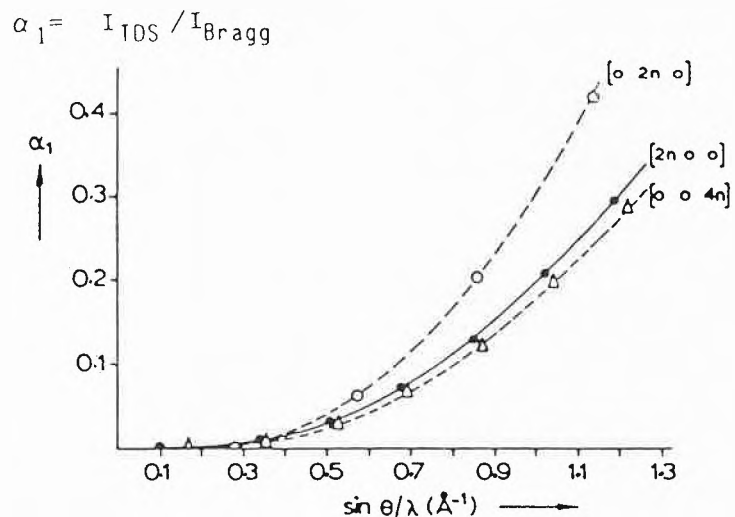


Fig. 18. TDS-Korrekturfaktoren α_1 , berechnet für axiale Reflexe eines Kristalls von α -Oxalsäure-dihydrat bei 100 K (nach Dam et al.^[40]).

nicht auf experimentelle Weise ausgeführt, sondern durch Berechnung eines Korrekturfaktors $\alpha_1 = I_{\text{TDS}}/I_{\text{Bragg}}$, wobei I_{TDS} die integrierte (Ein)Phonon-Streuung und I_{Bragg} die Bragg-Intensität bedeutet^[38,39]. Diese Rechnungen sind jedoch nur möglich, wenn die elastischen Konstanten bekannt sind, was nur für sehr wenige molekulare Verbindungen zutrifft.

Für α -Oxalsäure-dihydrat^[40] wurde α_1 für Einphonon-TDS bei 100 K berechnet. Die Korrekturfaktoren zeigen, dass TDS für diese Verbindung anisotrop ist; sie betragen bei hohem $\sin \theta/\lambda$ bis zu 50% (Fig. 18). Eine «least-squares»-Verfeinerung mit den korrigierten Daten ergab zwar keine wesentliche Änderung der atomaren Positionsparameter, hingegen er-

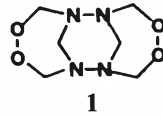
höhten sich die Verschiebungsparameter (U_{ii} -Werte) um ca. 12%.

5.7. Einfluss der Kristallzersetzung auf das integrale Reflexionsvermögen

Für Routineanalysen und besonders für Intensitätsmessungen, die Wochen oder Monate dauern (z. B. für Deformationsdichte-Studien) ist es unentbehrlich, die Stabilität der experimentellen Einrichtung (Kristall, Röntgenquelle, Zählkette, Tieftemperaturanlage etc.) zu überwachen. Zu diesem Zweck werden die Intensitäten einiger ausgewählter Bragg-Reflexe (Standard-Reflexe) in regelmässigen Intervallen gemessen. Falls eine langsame Drift dieser Standard-Reflexe auftritt, wird jeder gemessene Reflex entsprechend korrigiert, damit ein einheitlicher Skalenfaktor für alle Intensitäten gewährleistet ist^[33]. Um Messzeit zu sparen, wählen die Kristallographen meistens starke «low-order»-Reflexe als Standards aus. Allerdings ist die Annahme, dass der Intensitätsverlust für

«low-order»- und «high-order»-Reflexe gleich ist, nicht unbedingt gerechtfertigt – besonders für Kristalle, die sich unter Einwirkung des Röntgenstrahls zersetzen.

Die Proteinkristallographen haben seit Jahren erkannt, dass die Wirkungen der Strahlenschäden bei höheren Beugungswinkeln zunehmen^[41]. Wir haben dieses Problem in einer Deformationsdichte-Studie an der tricyclischen Verbindung **1** bei 96K untersucht^[42].



Am Anfang unseres Experimentes wurden die Intensitäten von 23 Standard-Reflexen, verteilt zwischen $S = 0.32 \text{ \AA}^{-1}$ und $S = 2.30 \text{ \AA}^{-1}$, als Funktion der Temperatur gemessen (Fig. 19). Danach haben wir die gleichen Reflexe während einer Messdauer von sechs Wochen periodisch kontrolliert. Fig. 20 zeigt eindeutig, dass der Intensitätsverlust nicht nur von der Be-

strahlungsdauer, sondern auch vom Betrag des Streuvektors abhängt. Beispielsweise nimmt die Intensität des (1,1,0)-Reflexes bei $S = 0.32 \text{ \AA}^{-1}$ nur um ungefähr 4% ab, jene des (-9,12,4)-Reflexes bei $S = 2.30 \text{ \AA}^{-1}$ hingegen um ungefähr 40%. Aus Fig. 21 ist zudem ersichtlich, dass die Strahlenschäden nach sechswöchiger Bestrahlung eine Zunahme des Einheitszellvolumens von ca. 0.6% verursachen. Diese Volumenzunahme (ΔV) entspricht jener, die durch Erwärmen eines frischen, unbeschädigten Kristalls von 96 K auf 136 K entstehen würde.

Wir können ΔV deshalb als Funktion der Bestrahlungszeit, $\Delta V = f(t)$, oder als Funktion der Temperatur, $\Delta V = f(T)$ betrachten. Die Abszissen in Fig. 19 bzw. Fig. 20 sind so skaliert, dass die Temperaturintervalle bzw. die Zeitintervalle das gleiche ΔV erzeugen. Der Vergleich dieser Diagramme demonstriert die auffallende Ähnlichkeit der Intensitätsverluste mit zunehmender Bestrahlungsdauer und mit zunehmender Temperatur. Wir können an-

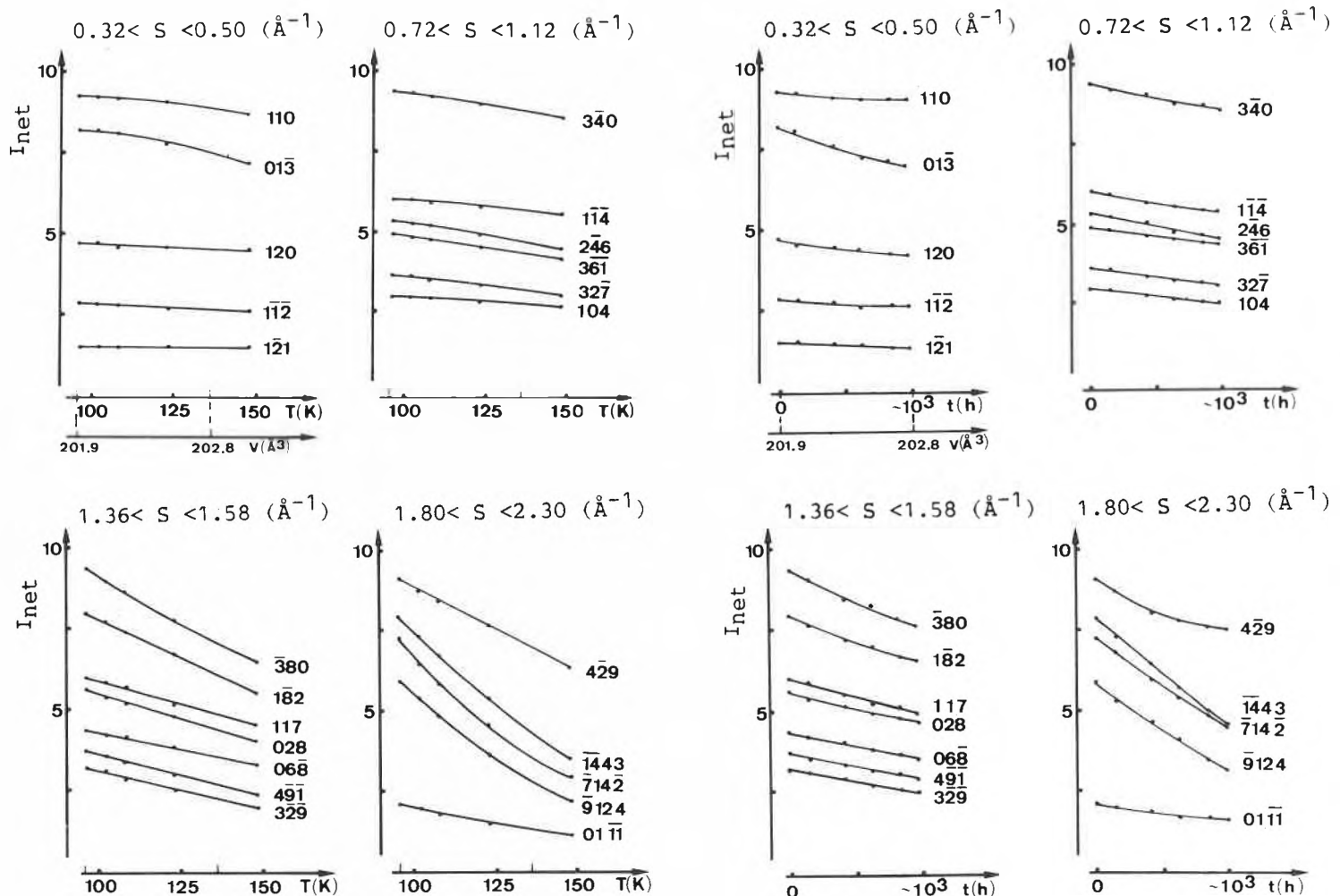


Fig. 19. Temperaturabhängigkeit der Intensitäten von 23 Standard-Reflexen eines Kristalls von **1**, gemessen am Anfang des Röntgen-Experimentes^[42].

Fig. 20. Intensitätsabnahme von 23 Standard-Reflexen, beobachtet während einer sechswöchigen Röntgenbestrahlung eines Kristalls von **1** bei 96 K. Die Abszisse ist so skaliert, dass die Zeitintervalle die gleiche Zunahme des Einheitszellvolumens (ΔV) erzeugen wie die Temperaturintervalle in Fig. 19. Der Vergleich der Diagramme demonstriert die auffallende Ähnlichkeit zwischen dem Intensitätsverlust mit zunehmender Bestrahlungsdauer und mit zunehmender Temperatur.

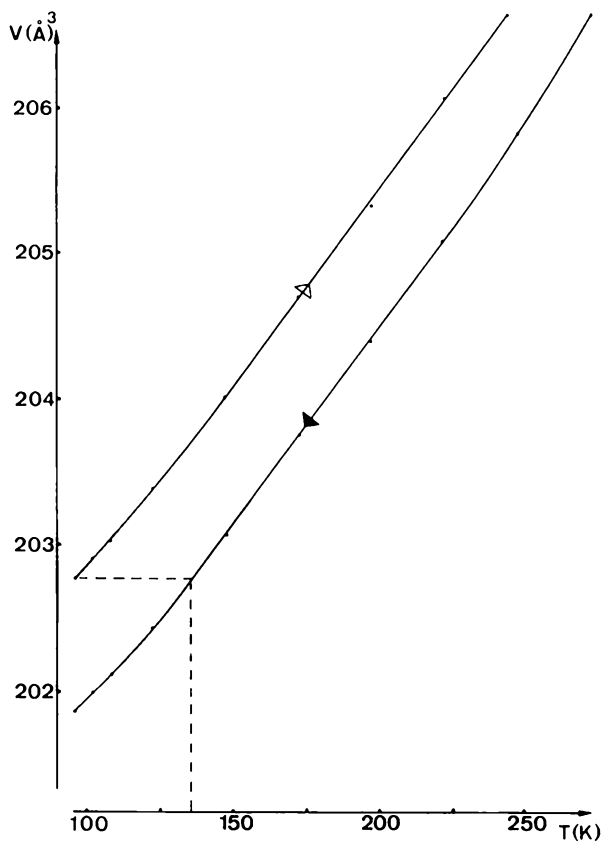


Fig. 21. Temperaturabhängigkeit des Einheitszellvolumens, gemessen am Anfang (\blacktriangle) und am Ende (\blacktriangleright) des Experimentes. Die Volumenzunahme (ΔV), durch die Einwirkung von Röntgenstrahlung nach sechs Wochen ist ungefähr gleich gross wie jene, die beim Erwärmen eines frischen, unbeschädigten Kristalls von 96 K auf 136 K entstehen würde.

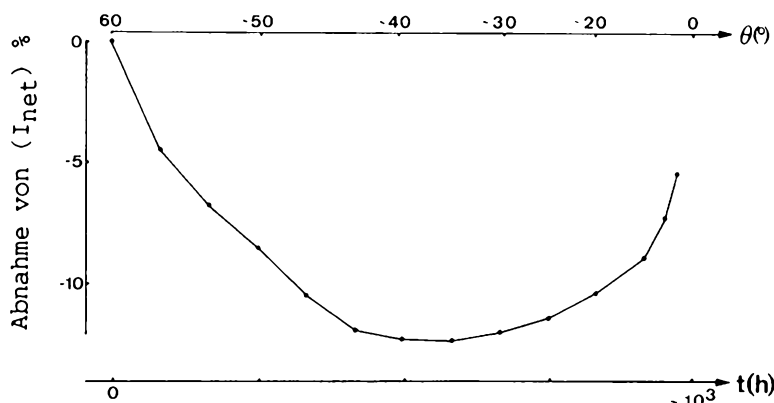


Fig. 22. Proportionale Intensitätsabnahme der gemessenen Reflexe als Funktion der Bestrahlungsdauer (oder des Streuwinkels). Die Reflexintensitäten bei der Röntgen-Strukturanalyse von **1** wurden entsprechend dieser Kurve skaliert^[42].

nehmen, dass der Haupteffekt der Bestrahlung zu einer Zunahme der Kristalldefekte und der *statischen Unordnung* im Kristall führt. Die beobachteten Intensitätsverluste nach sechswöchiger Bestrahlung simulieren in erster Näherung eine Zunahme des mittleren Temperaturfaktors. Für diesen Kristall beträgt ΔB ungefähr 0.4 \AA^2 oder ΔU ungefähr 0.005 \AA^2 . Es ist offensicht-

lich, dass eine Skalierung der Intensitäten, die nur auf dem Intensitätsverlauf von «low-order»-Reflexen basiert, in unserem Fall zu einer Verfälschung der Verschiebungsparameter führt.

Für die genaue Datensammlung von strahlenempfindlichen Kristallen ist es vorteilhaft, die Messung bei hohem θ zu beginnen und einwärts in kleinen θ -Ab-

schnitten zu messen^[43]. In unserem Experiment haben wir die gemessenen Intensitäten entsprechend Fig. 22 skaliert und damit dem zeit- und θ -abhängigen Intensitätsverlust Rechnung getragen. Nach dieser Korrektur stimmte der mittlere Temperaturfaktor von drei «high-order»-Verfeinerungen ($S > 1.6 \text{ \AA}^{-1}$, $S > 1.8 \text{ \AA}^{-1}$, $S > 2.0 \text{ \AA}^{-1}$) innerhalb einer Standardabweichung überein ($R = 0.013$ bis 0.014 für alle Reflexe mit $I > 3 \sigma(I)$). Ein weiteres Indiz für die Richtigkeit unserer Intensitätskorrektur ist die Tatsache, dass alle sechs C-H-Abstände aus der «high-order»-Verfeinerung ($S > 1.4 \text{ \AA}^{-1}$) zwischen $1.07(2) \text{ \AA}$ und $1.10(2) \text{ \AA}$ betragen, also sehr gut mit dem Erfahrungswert von Neutronenbeugungsstudien übereinstimmen.

Fig. 23 zeigt einen charakteristischen Ausschnitt der Bindungsdichten im Molekül **1**. Es ist zu erkennen, dass die Dichtemaxima je nach Bindungsart verschieden sind: Sie nehmen ab in der Reihenfolge C-N > C-O > N-N > O-O, wobei die Elektronendichte in der Mitte der O-O-Bindung annähernd Null ist. Die höchsten Dichtemaxima finden wir für die einsamen Elektronenpaare am N(1)-Atom (ca. $0.5e/\text{\AA}^3$) und am O(1)-Atom (ca. $0.4 e/\text{\AA}^3$)^[42].

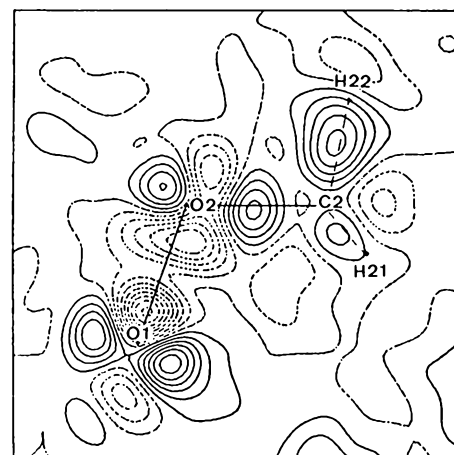
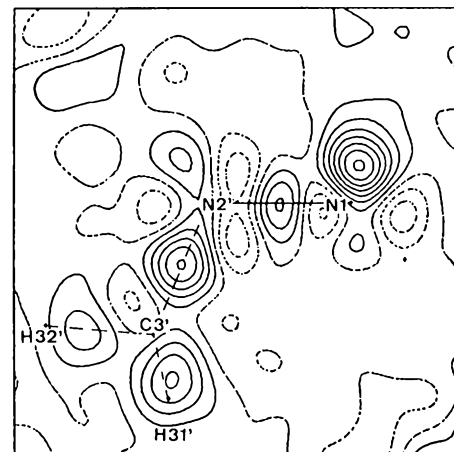


Fig. 23. Charakteristischer Ausschnitt der Bindungsdichten im Molekül **1**. Die Konturen sind in Intervallen von $0.075 e/\text{\AA}^3$ gezeichnet.

6. Schlussbemerkung

Die Zuverlässigkeit der Information, die uns die hochauflösende Röntgen-Strukturanalyse vermitteln kann, hängt entscheidend von der Kristallqualität, dem Messverfahren und der Verarbeitung der Reflexintensitäten ab. Sie wird wesentlich durch die Auflösung des Röntgen-Experimentes sowie durch die Methode der Strukturverfeinerung mitbestimmt (vgl. Abschnitt 3). Die Reproduzierbarkeit, insbesondere der Atomkoordinaten X_i , ist beachtlich, wie man z. B. aus einer vergleichenden Studie der Strukturparameter von α -Oxalsäure-dihydrat bei 100 K entnehmen kann^[44]. Darin sind die Unterschiede zwischen den entsprechenden X_i -Parametern (für die C- und O-Atome), bestimmt aus fünf Neutronenbeugungs- und vier «high-order»-Röntgenbeugungsanalysen, kleiner als 0.001 Å. Für die gleichen Analysen sind die Diskrepanzen zwischen den anisotropen Verschiebungsparametern U_{ij} hingegen beträchtlich. Dies ist nicht überraschend, da die U_{ij} -Werte viel empfindlicher für systematische Fehler der gemessenen Reflexintensitäten sind. Wie in Abschnitt 5 gezeigt, kann die Vernachlässigung der TDS- und der Absorptionskorrektur zu einer Unterschätzung des mittleren Temperaturfaktors führen, während der zu kleine Integrationswinkel und der nicht-lineare Intensitätsverlust bei der Kristallzersetzung das Gegenteil bewirken. Zusätzliche Fehler können durch inkorrekte Eichung der Kristalltemperatur entstehen oder durch Instabilität dieser Temperatur während der Datensammlung.

In der Praxis der genauen Strukturanalyse (besonders für sehr grosse Datensätze) ist eine befriedigende Korrektur für alle systematischen Messfehler eher die Ausnahme als die Regel. Der Beitrag der TDS-Intensität beispielsweise wird zumeist ignoriert, da die elastischen Konstanten, welche zur Berechnung von α_i benötigt werden, nur für die wenigsten Kristalle bekannt sind. Ebenso ist es nicht trivial, den Intensitätsverlust zu ermitteln, der durch den zu kleinen Integrationswinkel verursacht wird. Eine Korrektur dieses Fehlers ist noch schwieriger, wenn man die zuneh-

mende Verbreiterung des Reflexprofils durch die fortschreitende Kristallzersetzung berücksichtigen muss. Dem Experimentator bleibt oft keine andere Wahl, als einen vernünftigen Kompromiss für die experimentellen Parameter zu finden, das heisst konkret, er muss die Messung bei möglichst tiefer Kristalltemperatur durchführen und die Scan- und Blendengrösse so optimieren, dass sich gewisse systematische Fehler möglichst kompensieren.

Professor Jack D. Dunitz danke ich für Korrekturen und Verbesserungen des Manuskripts dieses Berichtes, besonders aber für sein fortwährendes Interesse an meinen experimentellen Arbeiten.

Eingegangen am 24. Februar 1987 [FR 34]

- [1] J. D. Dunitz, W. B. Schweizer, P. Seiler, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 123.
- [2] F. L. Hirshfeld, *Isr. J. Chem.* 16 (1977) 226.
- [3] a) F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr.* B40 (1984) 484; b) R. Restori, Thèse, Université de Lausanne (1986).
- [4] B. Delley, *J. Chem. Phys.*, im Druck.
- [5] P. Coppens, M. B. Hall (Ed.): *Electron Distributions and the Chemical Bond*, Plenum, New York (1982).
- [6] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1107.
- [7] a) J. D. Dunitz: *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Cornell University Press, Ithaca, NY (1979); b) vgl. J. D. Dunitz, *Chimia* 39 (1985) 342.
- [8] K. N. Trueblood, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* B39 (1983) 120.
- [9] J. D. Dunitz, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* 20 (1984) 1.
- [10] P. Seiler, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* B40 (1984) 319.
- [11] J. D. Dunitz, P. Seiler, *Acta Crystallogr.* B29 (1973) 589.
- [12] H. Hope, T. Ottersen, *Acta Crystallogr.* B34 (1978) 3623.
- [13] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* B35 (1979) 1068.
- [14] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* B35 (1979) 2020.
- [15] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* B38 (1982) 1741.
- [16] a) G. L. Hardgrove, D. H. Templeton, *Acta Crystallogr.* 12 (1959) 28; b) P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* B36 (1980) 2946.
- [17] B. Rees, *Isr. J. Chem.* 16 (1977) 154.
- [18] J. Pickworth Glusker, K. N. Trueblood: *Crystal Structure Analysis: A Primer*, Oxford University Press (1972).
- [19] P. P. Ewald, *Ann. Phys. (Leipzig)* 54 (1917) 519.
- [20] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* A39 (1983) 158.
- [21] a) C. G. Darwin, *Philos. Mag.* 27 (1914) 315; b) 43 (1922) 800.
- [22] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 558.
- [23] P. Becker, P. Coppens, *Acta Crystallogr.* A30 (1974) 129.
- [24] N. Kato, *Acta Crystallogr.* A32 (1976) 453.
- [25] S. Göttlicher, *Acta Crystallogr.* B24 (1968) 122.
- [26] a) W. L. Bragg, R. W. James, C. H. Bosanquet, *Philos. Mag.* 42 (1921) 1; b) J. R. Schneider, H. R. Kretschmer, *Naturwissenschaften* 72 (1985) 249.
- [27] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* A34 (1978) 329.
- [28] M. Renninger, *Z. Phys.* 106 (1937) 141.
- [29] R. H. Burbank, *Acta Crystallogr.* 19 (1965) 957.
- [30] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* 18 (1965a) 705.
- [31] a) P. Coppens, *Acta Crystallogr.* A24 (1968) 253; b) Y. Soejima, A. Okazaki, T. Matsumoto, *ibid.* A41 (1985) 128.
- [32] L. E. Alexander, G. S. Smith, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 983.
- [33] L. E. McCandlish, G. H. Stout, L. C. Andrews, *Acta Crystallogr.* A31 (1975) 245.
- [34] a) R. A. Young, in L. V. Azároff, R. Kaplow, N. Kato, R. J. Weiss, A. J. C. Wilson, R. A. Young (Ed.): *X-Ray Diffraction*, McGraw-Hill, New York (1974), p. 500; b) P. Seiler, in A. Domenicano, I. Hargittai, P. Murray-Rust (Ed.): *Lecture Notes, International School of Crystallography, Static and Dynamic Implications of Precise Structural Information*, Erice (1985), p. 79.
- [35] a) M. S. Lehmann, F. K. Larsen, *Acta Crystallogr.* A30 (1974) 580; b) R. H. Blessing, P. Coppens, P. Becker, *J. Appl. Crystallogr.* 7 (1974) 488.
- [36] a) R. Diamond, *Acta Crystallogr.* A25 (1969) 43; b) W. Clegg, *ibid.* A37 (1981) 22.
- [37] W. A. Denne, *Acta Crystallogr.* A33 (1977) 438.
- [38] W. Cochran, *Acta Crystallogr.* A25 (1969) 95.
- [39] a) J. Harada, M. Sakata, *Acta Crystallogr.* A30 (1974) 77; b) E. D. Stevens, *ibid.* A30 (1974) 184; c) B. T. M. Willis, A. W. Pryor: *Thermal Vibrations in Crystallography*, Cambridge University Press (1975).
- [40] J. Dam, S. Harkema, D. Feil, *Acta Crystallogr.* B39 (1983) 760.
- [41] T. L. Blundell, L. N. Johnson: *Protein Crystallography*, Academic Press, New York (1976), p. 330.
- [42] J. D. Dunitz, P. Seiler, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7056.
- [43] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Aust. J. Phys.* 38 (1985) 405.
- [44] P. Coppens, J. Dam, S. Harkema, D. Feil, R. Feld, M. S. Lehmann, R. Goddard, C. Krüger, E. Hellner, H. Johansen, F. K. Larsen, T. F. Koetzle, R. K. McMullan, E. N. Maslen, E. D. Stevens, *Acta Crystallogr.* A40 (1984) 184.