

6. Diffraktometrie

Michael Bolte

Institut für Organische Chemie

der Universität Frankfurt

Max-von-Laue-Straße 7

60438 Frankfurt

E-Mail: bolte@chemie.uni-frankfurt.de

I. Meßmethoden mit Diffraktometern

Das Vierkreisdiffraktometer

Bis ca. 1970 wurden Reflexintensitäten aus Filmaufnahmen gemessen (langwierig!). Um diese Zeit kamen die ersten automatisierten Meßgeräte, die *Diffraktometer*, auf den Markt. Der allgemeine Aufbau eines Vierkreisdiffraktometers wird in Abb. 1 gezeigt. Die Röntgenquelle (rechts), der Szintillations-Zähler (links) und der auf einem *Goniometerkopf* (Abb. 2) montierte Kristall liegen alle in der horizontalen Ebene (*Beugungsebene*); ein Kreissystem, die *Eulerwiege* (Abb. 2), dient dazu, einen Reflex nach dem anderen in Beugungsposition zu bringen und zu messen. Der 2θ -Kreis (an dem der Zähler montiert ist) und der ω -Kreis drehen sich um dieselbe Achse, die *Hauptachse*. Bei $\omega = 0^\circ$ ist der χ -Kreis senkrecht zum Primärstrahl. χ ist der Winkel zwischen ϕ -Achse und Hauptachse; bei $\chi = 0^\circ$ ist auch die ϕ -Achse mit 2θ und ω kollinear. Der Nullpunkt des ϕ -Kreises ist beliebig. Da auch der reziproke Raum drei Dimensionen hat, reichen theoretisch drei Freiheitsgrade (Winkel), um einen Reflex zu messen; es wird oft $\omega = \theta$ (*Equi-Inklination*) gesetzt. Der vierte Freiheitsgrad ist aber sehr hilfreich, wenn z.B. ein zu messender Reflex von einem Teil des recht sperrigen Kreissystems abgeschattet wäre.

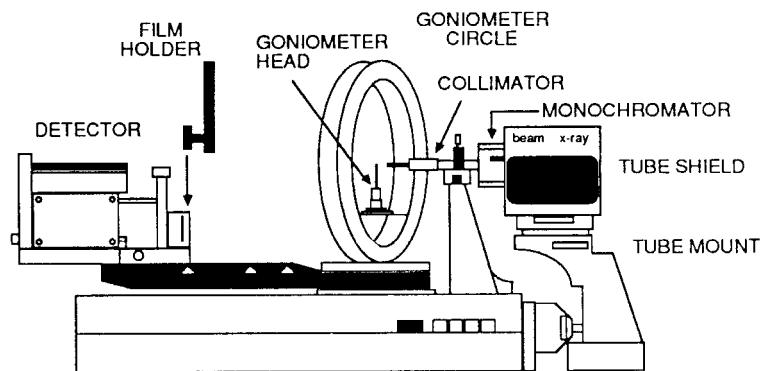


Abb. 1. Verallgemeinerter Aufbau eines Vierkreisdiffraktometers (ohne Generator und Steuereinheit).

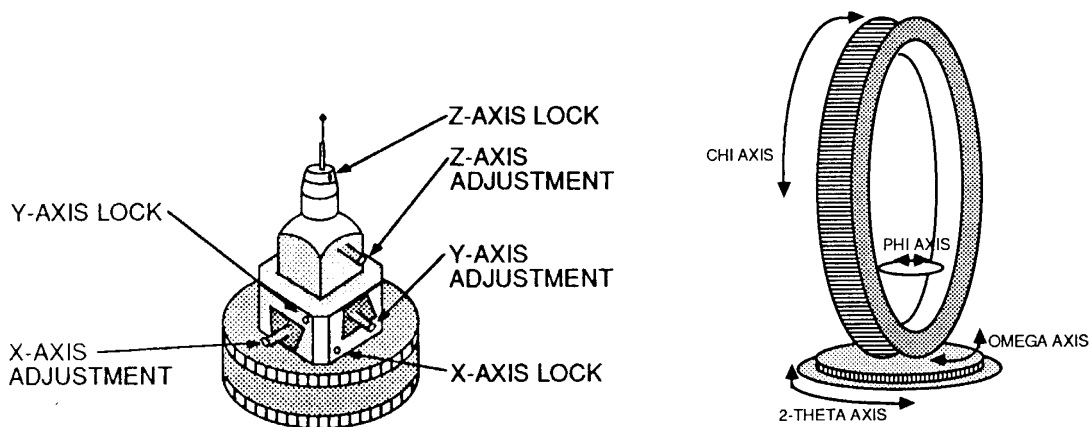


Abb. 2. links, Goniometerkopf; rechts, Eulerwiege.

Abb. 3 zeigt, wie ein reziproker Gitterpunkt durch Drehung von ϕ und χ in die Beugungsposition gebracht werden kann.

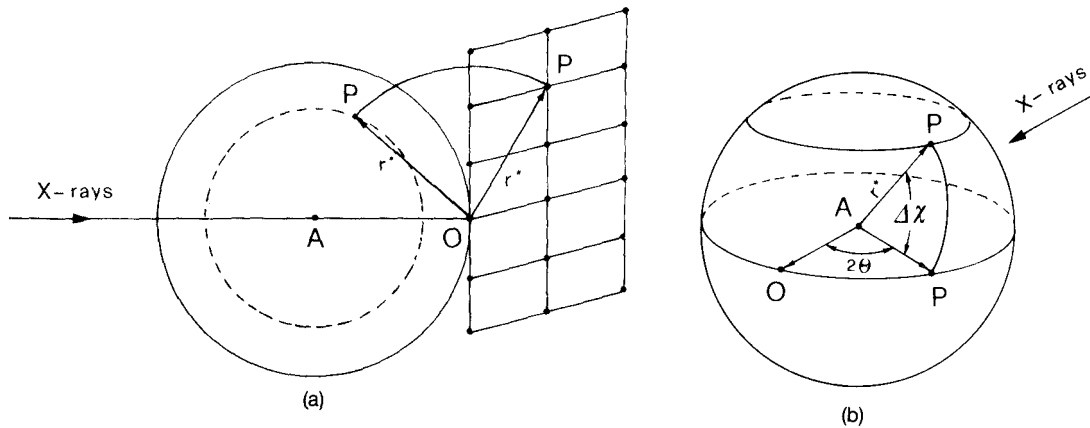


Abb. 3. (a) Drehung um ϕ bringt den reziproken Gitterpunkt P auf die Ewald-Kugel, jedoch oberhalb der Beugungsebene (Blick von oben). (b) Drehung um χ bringt P in die Beugungsebene.

Eine Alternative zur Eulerwiege ist die Kappa-Geometrie (Abb. 4). Sie hat den Vorteil, ohne den sperrigen χ -Kreis auszukommen. Daher treten Reflexabschattungen nicht auf. Außerdem ist es einfacher, eine Tieftemperaturanlage anzubringen. Ein Nachteil der Kappa-Geometrie ist, daß der Kristall nicht auf den Kopf gestellt werden kann, sondern daß nur eine Position von $\chi = 100^\circ$ möglich ist (siehe $\Delta\chi$ in Abb. 3b). Das führt zu Einschränkungen bei Ψ -Scans (siehe unten), die für eine Absorptionskorrektur benötigt werden.

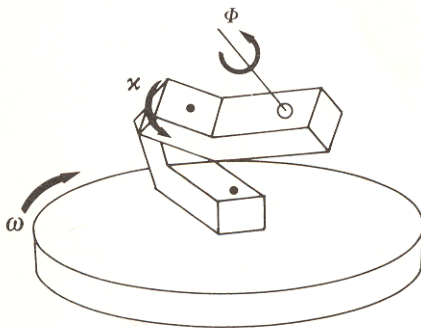


Abb. 4. Goniometer mit Kappa-Geometrie ohne den 2θ -Kreis

Jeder Reflex hat eine bestimmte Breite; man darf also nicht nur an einem Punkt messen, sondern muß über einen bestimmten Winkelbereich den Reflex durchfahren. Ein typischer *Scan* ist der ω -Scan; alle anderen Winkel werden konstant gehalten, der ω -Kreis durchfährt einen Bereich von ca. 1° (Abb. 5). Die Reflexintensität I ist das Integral des Scans abzüglich des Untergrunds. Die Meßzeit pro Reflex (etwa 1-5 Min.) muß so eingestellt werden, daß ein akzeptables Verhältnis $I/\sigma(I)$ resultiert – bei schwachen Reflexen ein wichtiger Zeitfaktor.

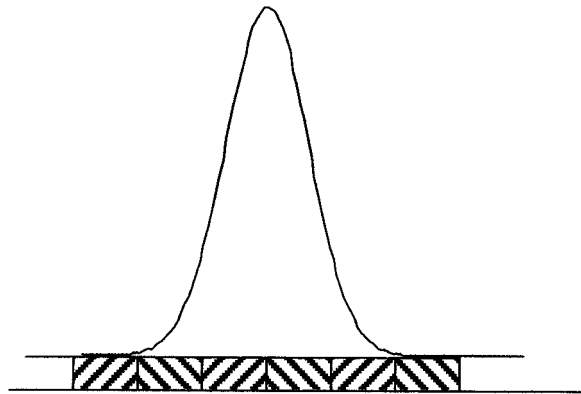


Abb. 5. Typischer Reflexscan (Zählrate gegen ω -Winkel). Der Untergrund ist schraffiert.

Zuerst wird die Zelle und die Orientierung des Kristalls aus einigen vorläufigen Reflexmessungen bei kleinem Beugungswinkel bestimmt, denn bei kleinem Beugungswinkel sind die Reflexe stärker und daher leichter zu finden. Dazu wird der Kristall willkürlich gedreht. Sobald ein Reflex gefunden ist, wird dieser zentriert, d.h. seine Position wird genau bestimmt. Wenn etwa 25 Reflexe gefunden worden sind, kann versucht werden, die Zelle zu bestimmen. Die Reflexe entsprechen Vektoren im reziproken Raum. Als Versuch werden den drei kürzesten, nicht koplanaren Vektoren Indizes zugeordnet, z. B. $(1\ 0\ 0)$, $(0\ 1\ 0)$, $(0\ 0\ 1)$. Jetzt kann die Orientierungsmatrix und daraus die Zelle bestimmt werden (siehe unten). Nun wird für alle gefundenen Reflexe geprüft, ob sie sich in dieser Zelle ganzzahlig indizieren lassen. Wenn aber Reflexe auftauchen, bei denen ein Index eine gebrochene Zahl ist [z.B. $(1.5\ 1\ 2)$, $(3.5\ 0\ 0)$ usw.], dann war der erste Reflex nicht der $(1\ 0\ 0)$, sondern möglicherweise der $(2\ 0\ 0)$. Auf diese Weise wird so lange probiert, bis sich alle Reflexe ganzzahlig indizieren lassen. Für die so gefundene Zelle muß nun noch geprüft werden, ob sie sich in eine höhersymmetrische, zentrierte Zelle überführen läßt. Bei guten Kristallen sollten sich alle Reflexe indizieren lassen. Nicht zu dieser Zelle gehörende Reflexe können ein Hinweis darauf sein, daß sich ein kleiner Kristall als Satellit auf dem Hauptkristall befindet oder daß der Kristall verzwilligt ist.

Nach der Bestimmung dieser vorläufigen Zelle werden nun Reflexe bei höherem Beugungswinkel gesucht, um die Zelle zu verfeinern. Der relative Fehler in 2θ ist bei größerem Beugungswinkel kleiner, aber dafür nehmen die Intensitäten bei steigendem Beugungswinkel ab. Hier muß ein Kompromiß gefunden werden.

Jetzt kann die eigentliche Datensammlung begonnen werden. Dazu berechnet das Steuerprogramm für jeden Reflex die vier Winkel, fährt diese an und mißt die Intensität. Durch Wiederholung des Verfahrens wird der unabhängige Satz Reflexe gemessen (siehe Tabelle 1). Ein Nachteil ist, daß alle Reflexe ständig da sind, jedoch nur einzeln gemessen werden können (typische Meßzeit: je nach Zahl der Reflexe und Stärke der Streuung etwa 1-7 Tage). Ein zweiter besteht darin, daß nur an den reziproken Gitterpunkten gemessen wird; sollten z.B. etwa schwache Reflexe unbemerkt dazwischenliegen, so ist die wahre Zelle größer als die angenommene, und die Strukturbestimmung muß fehlschlagen.

Während der Datensammlung werden drei sogenannte Standardreflexe in regelmäßigen Abständen (entweder alle ein bis zwei Stunden oder alle 100 Reflexe) immer wieder gemessen. So kann kontrolliert werden, ob sich die Position des Kristalls während der Datensammlung ändert. Gegebenenfalls muß dann die Orientierungsmatrix neu bestimmt werden. Solange die Änderungen nur geringfügig sind, kann das Diffraktometer diese Neubestimmung selbständig ausführen. Der Kristallograph ist erst dann gefragt, wenn

das Diffraktometer die Reflexe gar nicht mehr findet. Die Standardreflexe dienen auch dazu, Intensitätsschwankungen auszugleichen, die durch Strahlenschäden entstehen. So nehmen die Reflexintensitäten oft im Laufe der Messung ab. Über die Standardreflexe können die Intensitäten von Reflexen, die erst spät im Verlauf der Datensammlung gemessen wurden, hochskaliert werden.

Tab. 1. ÄQUIVALENTE REFLEXE

Lauegruppe	Äquivalente zu hkl^*
$\bar{1}$	keine
$2/m$	$h-kl$
mmm	$-hkl, h-kl, hk-l$
$4/m$	$k-hl, -h-kl, -khl$
$4/mmm$	Wie $4/m$, aber die ersten zwei Indizes sind vertauschbar
$\bar{3}$	$kil, ihl [i=-(h+k)]$
$\bar{3} ml$	$kil, ihl, hi-l, ik-l, kh-l$
$\bar{3} 1m$	kil, ihl, hil, ikl, khl
$6/m$	$hk-l, kil, ki-l, ihl, ih-l$
$6/mmm$	Wie $6/m$, aber die ersten zwei Indizes sind vertauschbar
$m\bar{3}$	(i) alle zyklischen Permutationen (ii) alle Permutationen von Vorzeichen
$m\bar{3}m$	Wie $m\bar{3}$, aber auch nicht-zyklische Permutationen

* Zu ergänzen durch Anwendung des Friedel'schen Gesetzes $hkl \equiv -h-k-l$

Ψ-Scans

Für Ψ-Scans * wird eine Netzebene in Reflexionsstellung gebracht, und dann wird um die Senkrechte auf dieser Netzebene gedreht. Die Netzebene bleibt so immer in Reflexionsstellung, aber eintretender und gebeugter Röntgenstrahl nehmen in Abhängigkeit von Ψ einen anderen Weg durch den Kristall. Wenn $\chi = 90^\circ$ ist, dann entspricht eine Drehung um φ einem Ψ-Scan. Da dies kaum der Fall sein wird, führt man einen Ψ-Scan durch Drehung um die anderen drei Winkel aus. Ψ-Scans sollten für etwa fünf bis zehn Reflexe durchgeführt werden. Dabei werden Ψ-Werte von 0 bis 360° im Abstand von 10° eingestellt. Je mehr Meßpunkte man hat, desto besser wird natürlich die Korrektur. Aus den Intensitätsschwankungen dieser Reflexe in Abhängigkeit vom Winkel Ψ wird dann eine Funktion berechnet, die für jeden Reflex der Datensammlung die Schwächung durch Absorption beschreibt, und die gemessene Intensität wird entsprechend korrigiert.

Wahl der Wellenlänge

Die am häufigsten verwendete Strahlung ist die Mo-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Es gibt aber auch die Cu-Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Hier eine Zusammenfassung der Vor- und Nachteile der beiden Strahlungsarten:

Mo-Strahlung	Cu-Strahlung
Niedrigere Primärstrahlintensität	Höhere Primärstrahlintensität (etwa $\times 5-10$); besser für kleine, schwach streuende Kristalle
Weniger Absorption: Leichtatomstrukturen brauchen keine Absorptionskorrektur, Schweratomdaten können korrigiert werden	Mehr Absorption: selbst Leichtatomstrukturen brauchen eine Absorptionskorrektur, Schweratomdaten sind oft unbrauchbar
Mehr Reflexe zugänglich	Weniger Reflexe zugänglich: 2θ 180° (Cu) äquivalent zu 55° (Mo)
Anomale Streuung kleiner: absolute Struktur nur bei Strukturen mit schwereren Atomen möglich (etwa ab Phosphor)	Anomale Streuung größer; absolute Struktur kann auch bei Leichtatomstrukturen bestimmt werden

Es ist lästig, Röhren zu wechseln, deswegen wird in vielen Instituten nur mit Mo-Strahlung gemessen. Sehr kleine und/oder sehr schwach streuende Kristalle (z.B. „Fast-Makromoleküle“ im Bereich 100-500 Nicht-H-Atomen) geben bei höherem Beugungswinkel sowieso keine Intensität her und werden oft mit Cu-Strahlung gemessen (es gibt aber auch Synchrotron-Strahlung!).

* ψ entspricht einer Drehung um den Beugungsvektor, d.h. um den Vektor, der senkrecht auf der reflektierenden Netzebene steht. Der Nullpunkt für diese Drehung kann dabei beliebig gewählt werden.

II. Diffraktometrie

Bestimmung der Orientierungsmatrix

Die folgenden Erklärungen beziehen sich auf die Skizze am Ende des Kapitels. Der Röntgenstrahl trifft von links auf den Kristall. Um den Kristall ist die Ewald-Kugel (Radius = $1/\lambda$) als Kreis gezeichnet. Im Ursprung des Kristalls werden zwei orthonormale Koordinatensysteme definiert:

Orthonormal heißt, daß drei Achsen der Länge 1 senkrecht aufeinander stehen.

- 1) Das orthonormale Kristallkoordinatensystem \mathbf{A}_G (a_G, b_G, c_G). Es ist wie folgt definiert: a_G zeigt entgegen dem Primärstrahl, c_G ist parallel zur Phi-Achse b_G steht senkrecht auf der a_G/c_G -Ebene und bildet ein rechtshändiges System. Es ist ortsfest und wird nicht bewegt.
- 2) Das orthonormale Laborkoordinatensystem oder Diffraktometerkoordinatensystem \mathbf{A}_D (a_D, b_D, c_D). a_D zeigt gegen den Primärstrahl wenn $2\theta = 0$, c_D ist parallel zur Phi-Achse (alle Winkel auf Null) und zeigt nach oben, b_D steht senkrecht auf der a_D/c_D -Ebene, ist parallel zum Beugungsvektor und bildet ein rechtshändiges System. Die Achsen von \mathbf{A}_G und \mathbf{A}_D stimmen überein, wenn alle Diffraktometerwinkel gleich Null sind. Ist dies nicht der Fall, so überführt die Rotationsmatrix \mathbf{F} die beiden Koordinatensysteme ineinander:

$$\mathbf{A}_G = \mathbf{F} \mathbf{A}_D$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{R}_\phi \mathbf{R}_\chi \mathbf{R}_\omega$$

Die Winkel ϕ , χ und ω bezeichnen die Drehungen um die entsprechenden Achsen eines Vierkreisdiffraktometers.

Nachdem die ersten Reflexe gefunden worden sind, steht nun der wichtigste Schritt an, nämlich die Bestimmung der Orientierungsmatrix. Sie enthält zwei Informationen: erstens die reziproken Zellparameter (zusammengefasst als \mathbf{A}^*) und zweitens die Lage der reziproken Zelle relativ zum Koordinatensystem des Goniometers \mathbf{A}_G . Für die Beschreibung der reziproken Zelle braucht man sechs Parameter, und zwar die Länge der drei Achsen und die Winkel, die diese Achsen miteinander einschließen (a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^*). Der Ursprung der reziproken Zelle liegt im Austrittspunkt des Röntgenstrahls aus der Ewaldkugel. Der Kristall (und mit ihm das Koordinatensystem \mathbf{A}_D) und das reziproke Gitter \mathbf{A}^* drehen sich immer exakt in derselben Richtung und um genau denselben Betrag, d.h. diese beiden Koordinatensysteme drehen sich zwar um zwei verschiedene Punkte, aber die relative Orientierung der beiden zueinander bleibt immer völlig gleich. Um die Lage der reziproken Zelle im Raum eindeutig festzulegen, braucht man noch drei weitere Parameter, z. B. die Winkel, die die Achsen der reziproken Zelle mit dem Koordinatensystem \mathbf{A}_G einschließen. Die Orientierungsmatrix enthält also neun Parameter, die als 3x3 Matrix geschrieben werden. Diesen Zahlen sieht man auf den ersten Blick gar nichts an, aber man kann durch eine einfache mathematische Operation daraus die reziproken und direkten Zellparameter bestimmen (siehe unten).

Mit Hilfe der Orientierungsmatrix kann berechnet werden, wo sich ein Punkt im reziproken Raum befindet und wie die Kreise des Diffraktometers positioniert werden müssen, um die Intensität eines bestimmten Reflexes zu messen.

Wenn ein reziproker Gitterpunkt die Oberfläche der Ewald-Kugel durchläuft, dann beobachtet man einen Reflex. Im Diagramm ist dies für den Punkt $(-1 \ 0 \ 0)$ der Fall, d.h. die Netzebene $(-1 \ 0 \ 0)$ ist in Reflexionsstellung. Der Beugungsvektor ist als gepunktete Linie eingezeichnet. Er steht senkrecht auf der Netzebenen-schar und seine Länge ist der Kehrwert des Netzebenenabstands. Dieser Vektor kann nun in den bisher definierten Koordinatensystemen beschrieben werden.

$$\mathbf{d}^* = \mathbf{H}\mathbf{A}^* = \mathbf{X}_D \mathbf{A}_D = \mathbf{X}_G \mathbf{A}_G$$

Das geschieht entsprechend der folgenden Gleichung:

$$\mathbf{d}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* = \begin{pmatrix} a^* & b^* & c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \mathbf{A}^{*T} \mathbf{H}$$

\mathbf{A}^{*T} ist die Transponierte von \mathbf{A}^* .

Im reziproken Gitter hat der Vektor \mathbf{d}^* die Koordinaten $h = -1, k = 0, l = 0$, d. h. er entspricht der Länge der Achse \mathbf{a}^* , aber in entgegengesetzter Richtung aufgetragen.

$$\mathbf{d}^* = -1\mathbf{a}^* + 0\mathbf{b}^* + 0\mathbf{c}^* = -\mathbf{a}^*$$

In den Koordinatensystemen \mathbf{A}_D und \mathbf{A}_G wird dieser Vektor durch \mathbf{X}_D bzw. \mathbf{X}_G ausgedrückt. Dabei ist es unerheblich, dass \mathbf{A}_D und \mathbf{A}_G einen anderen Ursprung als \mathbf{A}^* haben. Die Länge und die Richtung dieses Vektors bleiben gleich.

Kennt man jetzt die Koordinaten eines reziproken Gitterpunktes im Kristallkoordinatensystem \mathbf{A}_G , dann lassen sich die Winkelpositionen ausrechnen, die eingestellt werden müssen, um den entsprechenden Reflex zu beobachten. Aber wie berechnet man die Koordinaten eines reziproken Gitterpunktes im Koordinatensystem \mathbf{A}^* ? Dazu benutzt man die Orientierungsmatrix \mathbf{U} , die wie folgt definiert ist:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}^* &= \mathbf{U} \mathbf{A}_G \\ \mathbf{A}_G &= \mathbf{U}^{-1} \mathbf{A}^* \\ \mathbf{X}_G &= \mathbf{U}^T \mathbf{H} \\ \mathbf{H} &= (\mathbf{U}^T)^{-1} \mathbf{X}_G \end{aligned}$$

Das Achsensystem \mathbf{A}_G wird durch die Matrix \mathbf{U} in das Achsensystem \mathbf{A}^* überführt, während die Koordinaten \mathbf{H} im Achsensystem \mathbf{A}^* durch die transponierte Matrix \mathbf{U}^T in die Koordinaten \mathbf{X}_G im Achsensystem \mathbf{A}_G überführt werden.

Die Rücktransformation des Koordinatensystems \mathbf{A}^* in \mathbf{A}_G geschieht über die invertierte Orientierungsmatrix \mathbf{U}^{-1} , während die Koordinaten \mathbf{X}_G im Achsensystem \mathbf{A}_G durch die invertierte und transponierte Orientierungsmatrix $(\mathbf{U}^T)^{-1}$ in die Koordinaten \mathbf{H} im Achsensystem \mathbf{A}^* überführt werden. Die Reihenfolge, in der die Matrix \mathbf{U} invertiert und transponiert wird, ist egal $[(\mathbf{U}^T)^{-1} = (\mathbf{U}^{-1})^T]$.

Die Orientierungsmatrix wiederum kann berechnet werden (selbstverständlich bei unbekanntem Zellparametern), wenn die Indizes von drei linear unabhängigen Reflexen und die Diffraktometerwinkel bekannt sind. Die Reflexe 100, 200 und 010 sind nicht geeignet, aber zum Beispiel 100, 010 und 001. Für diese Reflexe kann man die Gleichung aufstellen:

$$\begin{pmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{pmatrix} \mathbf{A}^* = \begin{pmatrix} x_{g1} & y_{g1} & z_{g1} \\ x_{g2} & y_{g2} & z_{g2} \\ x_{g3} & y_{g3} & z_{g3} \end{pmatrix} \mathbf{A}_g$$

$$\mathbf{H} \mathbf{A}^* = \mathbf{X}_g \mathbf{A}_g$$

Nun werden beide Seiten der Gleichung mit \mathbf{H}^{-1} multipliziert, $\mathbf{H}^{-1}\mathbf{H}$ ergibt die Einheitsmatrix (1 0 0 / 0 1 0 / 0 0 1):

$$\mathbf{A}^* = \mathbf{H}^{-1} \mathbf{X}_g \mathbf{A}_g$$

Gemäß der Definition der Orientierungsmatrix ($\mathbf{A}^* = \mathbf{U} \mathbf{A}_g$) kann \mathbf{A}^* ersetzt werden:

$$\mathbf{U} \mathbf{A}_g = \mathbf{H}^{-1} \mathbf{X}_g \mathbf{A}_g$$

Wenn auf beiden Seiten der Gleichung ein Term mit \mathbf{A}_g multipliziert wird, dann müssen diese beiden Terme gleich sein.

$$\mathbf{U} = \mathbf{H}^{-1} \mathbf{X}_g$$

Wenn die Orientierungsmatrix bestimmt ist, dann können aus ihr die Zellparameter bestimmt werden:

$$\mathbf{A}^* = \mathbf{U} \mathbf{A}_g$$

$$\mathbf{A}^* (\mathbf{A}^*)^T = \mathbf{U} \mathbf{A}_g (\mathbf{U} \mathbf{A}_g)^T$$

$$(\mathbf{U} \mathbf{A}_g)^T \text{ ist } = \mathbf{A}_g^T \mathbf{U}^T$$

$$\mathbf{A}^* (\mathbf{A}^*)^T = \mathbf{U} \mathbf{A}_g \mathbf{A}_g^T \mathbf{U}^T$$

$\mathbf{A}_g \mathbf{A}_g^T$ ist = (1 0 0 / 0 1 0 / 0 0 1), denn \mathbf{A}_g ist definiert als ein orthonormales System (alle Achsen haben die Länge 1 und alle Winkel sind rechtwinklig), und der metrische Tensor eines solchen Systems ist die Matrix (1 0 0 / 0 1 0 / 0 0 1). Auf der Diagonalen der Matrix des metrischen Tensors stehen die Achsenlängen zum Quadrat, und alle Nicht-Diagonalelemente müssen gleich Null sein, weil der $\cos(90^\circ) = 0$ ist.

$$\mathbf{A}^* (\mathbf{A}^*)^T = \mathbf{U} \mathbf{U}^T$$

$\mathbf{A}^* (\mathbf{A}^*)^T$ ist weiter nichts als \mathbf{G}^* , der reziproke metrische Tensor, aus dem durch Inversion der metrische Tensor \mathbf{G} erhalten werden kann:

$$\mathbf{G}^* = \mathbf{U} \mathbf{U}^T$$

$$\mathbf{G} = (\mathbf{G}^*)^{-1}$$

$$\mathbf{G}^* = \begin{pmatrix} a^{*2} & a^*b^*\cos\gamma^* & a^*c^*\cos\beta^* \\ a^*b^*\cos\gamma^* & b^{*2} & b^*c^*\cos\alpha^* \\ a^*c^*\cos\beta^* & b^*c^*\cos\alpha^* & c^{*2} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} a^2 & abc\cos\gamma & accos\beta \\ abc\cos\gamma & b^2 & bccos\alpha \\ accos\beta & bccos\alpha & c^2 \end{pmatrix}$$

Wie erhält man aber die Reflexindizes?

Eine Möglichkeit ist, den drei kürzesten reziproken Gittervektoren, die nicht koplanar sein dürfen, Indizes zuzuordnen (z.B. 100, 010 und 001). Dann wird die Orientierungsmatrix bestimmt, und mit dieser Matrix werden die Indizes aller anderen Reflexe berechnet. Treten Indizes auf, die nicht ganzzahlig sind, dann ist die

entsprechende reziproke Achse zu lang, und der Index des entsprechenden Startreflexes wird erhöht. Auf diese Weise werden die Indizes der ersten drei Reflexe solange variiert, bis alle Reflexe, die man gefunden hat, ganzzahlige Indizes aufweisen. Die so bestimmte Zelle ist immer primitiv. Eine Umwandlung in eine höhersymmetrische zentrierte Zelle muß gegebenenfalls noch erfolgen.

Wie berechnet man nun die Winkelpositionen ϕ , χ , ω und 2θ , in die die Kreise des Diffraktometers gebracht werden müssen, damit ein bestimmter Reflex beobachtet wird?

Dazu braucht man die drei bereits erwähnten Rotationsmatrizen:

$$\mathbf{R}_\phi = \begin{pmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R}_\chi = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\chi & \sin\chi \\ 0 & -\sin\chi & \cos\chi \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R}_\omega = \begin{pmatrix} \cos\omega & \sin\omega & 0 \\ -\sin\omega & \cos\omega & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Wenn die Beugungsbedingungen für einen bestimmten Reflex erfüllt sind, dann ist der Beugungsvektor parallel zu b_D , aber senkrecht zu a_D und c_D , und für die Koordinaten im System \mathbf{A}_D gilt:

$$\mathbf{X}_D = \begin{pmatrix} 0 \\ |r^*| \\ 0 \end{pmatrix}$$

Nach Multiplikation der drei Rotationsmatrizen miteinander und unter Berücksichtigung, daß x_D und z_D gleich 0 sind, ergibt sich folgende Gleichung:

$$\mathbf{X}_G = \mathbf{X}_D \mathbf{R}_\phi \mathbf{R}_\chi \mathbf{R}_\omega$$

$$\mathbf{X}_G = |r^*| \begin{pmatrix} \cos\phi \sin\omega + \sin\phi \cos\chi \cos\omega \\ -\sin\phi \sin\omega + \cos\phi \cos\chi \cos\omega \\ -\sin\chi \cos\omega \end{pmatrix}$$

Da \mathbf{X}_g aus \mathbf{H} und \mathbf{U} berechnet werden kann, ergeben sich die Diffraktometerwinkel ϕ , χ und ω aus der vorstehenden Gleichung. 2θ wiederum kann über die Bragg'sche Gleichung erhalten werden:

$$n \lambda = 2d \sin\theta$$

Einer der drei Winkel ϕ , χ und ω ist redundant. Die Reflexionsstellung für einen Reflex kann durch eine Variation von nur zwei Winkeln erreicht werden. Eine Drehung um alle drei Winkel jedoch ermöglicht eine Drehung um den Beugungsvektor, einen sogenannten ψ -Scan.

Ein Rechenbeispiel:

An einem Diffraktometer mit MoK α -Strahlung ($\lambda=0.71073\text{\AA}$) wurden folgende Reflexe gemessen:

h	k	l	2θ	ϕ	ω	χ
1	0	0	2.50	-40.17	0	-41.69
0	1	0	2.11	-57.45	0	46.99
0	0	1	1.85	222.01	0	-8.70

Für diese Reflexe können nun die Koordinaten berechnet werden:

$|r^*|$, das gleich $1/d$ ist, wird aus der Bragg'schen Gleichung erhalten:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

$$|r^*| = 1/d = (2\sin\theta)/\lambda$$

(1 0 0):

$$|r^*| = 0.0614 = 2(\sin(1.25))/0.71073$$

$$x_1 = |r^*| (\cos\phi \sin\omega + \sin\phi \cos\chi \cos\omega)$$

$$x_1 = -0.0296 = 0.0614 * (0.764 * 0 + (-0.645) * 0.747 * 1)$$

$$y_1 = |r^*| (-\sin\phi \sin\omega + \cos\phi \cos\chi \cos\omega)$$

$$y_1 = 0.0351 = 0.0614 * (-(-0.645) * 0 + 0.764 * 0.747 * 1)$$

$$z_1 = |r^*| (-\sin\chi \cos\omega)$$

$$z_1 = 0.0408 = 0.0614 * (-(-0.665) * 1)$$

$$\mathbf{X}_1 = \begin{pmatrix} -0.0296 \\ 0.0351 \\ 0.0408 \end{pmatrix}$$

(0 1 0):

$$|r^*| = 0.0519 = 2(\sin(1.06))/0.71073$$

$$x_2 = |r^*| (\cos\phi \sin\omega + \sin\phi \cos\chi \cos\omega)$$

$$x_2 = -0.0300 = 0.0519 * (0.538 * 0 + (-0.843) * 0.686 * 1)$$

$$y_2 = |r^*| (-\sin\phi \sin\omega + \cos\phi \cos\chi \cos\omega)$$

$$y_2 = 0.0191 = 0.0519 * (-(-0.843) * 0 + 0.538 * 0.686 * 1)$$

$$z_2 = |r^*| (-\sin\chi \cos\omega)$$

$$z_2 = -0.0379 = 0.0519 * (-0.731 * 1)$$

$$\mathbf{X}_2 = \begin{pmatrix} -0.0300 \\ 0.0191 \\ -0.0379 \end{pmatrix}$$

(0 0 1):

$$|r^*| = 0.0457 = 2(\sin(0.93))/0.71073$$

$$x_3 = |r^*| (\cos\phi \sin\omega + \sin\phi \cos\chi \cos\omega)$$

$$x_3 = -0.0302 = 0.0457 * (-0.743 * 0 + (-0.669) * 0.988 * 1)$$

$$y_3 = |r^*| (-\sin\phi \sin\omega + \cos\phi \cos\chi \cos\omega)$$

$$y_3 = -0.0335 = 0.0457 * (-(-0.669) * 0 + (-0.743) * 0.988 * 1)$$

$$z_3 = |r^*| (-\sin\chi \cos\omega)$$

$$z_3 = 0.0069 = 0.0457 * (-(-0.151) * 1)$$

$$\mathbf{X}_3 = \begin{pmatrix} -0.0302 \\ -0.0335 \\ 0.0069 \end{pmatrix}$$

Daraus kann nun die Orientierungsmatrix \mathbf{U} berechnet werden:

$$\mathbf{U} = \mathbf{H}^{-1} * \mathbf{X}$$

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{H}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

In diesem speziellen Fall sind die Matrix \mathbf{H} und die inverse Matrix \mathbf{H}^{-1} gleich, denn es handelt sich um die Einheitsmatrix.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -0.0296 & 0.0351 & 0.0408 \\ -0.0300 & 0.0191 & -0.0379 \\ -0.0302 & -0.0335 & 0.0069 \end{pmatrix} = \mathbf{U}$$

Aus der Orientierungsmatrix können nun die reziproken Gitterparameter berechnet werden.

$$\mathbf{G}^* = \mathbf{U} \mathbf{U}^T$$

Orientierungsmatrix \mathbf{U} :

$$\begin{pmatrix} -0.0296 & 0.0351 & 0.0408 \\ -0.0300 & 0.0191 & -0.0379 \\ -0.0302 & -0.0335 & 0.0069 \end{pmatrix}$$

transponierte Orientierungsmatrix \mathbf{U}^T :

$$\begin{pmatrix} -0.0296 & -0.0300 & -0.0302 \\ 0.0351 & 0.0191 & -0.0335 \\ 0.0408 & -0.0379 & 0.0069 \end{pmatrix}$$

reziproker metrischer Tensor \mathbf{G}^* :

```
0.00377  0.00000  0.00000
0.00000  0.00270  0.00000
0.00000  0.00000  0.00208
```

reziproke Gitterkonstanten (berechnet aus der Wurzel der Elemente von \mathbf{G}^*):

```
a* = 0.061 Å-1
b* = 0.052 Å-1
c* = 0.046 Å-1
```

Für die reziproken Winkel gilt:

```
b*c*cosα* = 0
cosα* = 0
α* = 90°
```

```
a*c*cosβ* = 0
cosβ* = 0
β* = 90°
```

```
a*b*cosγ* = 0
cosγ* = 0
γ* = 90°
```

metrischer Tensor $\mathbf{G} = (\mathbf{G}^*)^{-1}$:

```
265.25      0.00      0.00
0.00      370.37      0.00
0.00      0.00      480.77
```

Gitterkonstanten (berechnet aus der Wurzel der Elemente von \mathbf{G}):

```
a = 16.29
b = 19.24
c = 21.93
```

Für die Winkel gilt:

```
bccosa = 0
cosa = 0
α = 90°
```

```
accosβ = 0
cosβ = 0
β = 90°
```

```
abcosγ = 0
cosγ = 0
γ = 90°
```

