

Elektronenkristallographie – jetzt eine gut zugängliche Methode

Wilhelm Mertin*

Die Bezeichnung Elektronenkristallographie wird für die Strukturanalyse von kristallinen Proben mit Hilfe von Elektronenbeugung und elektronenmikroskopischen Abbildungen verwendet. Die Möglichkeit, Kristallstrukturen ab initio mit elektronenkristallographischen Methoden zu lösen, ist schon mehrfach diskutiert worden.^[1–4] In der Physik und in der Materialwissenschaft wurden die Probleme der Elektronenbeugung wegen der starken Wechselwirkung der Elektronen mit Materie, besonders die Mehrfachstreuung, hervorgehoben und behandelt,^[1, 5, 6] während in der Molekularbiologie, deren Proben nur durch leichte Elemente aufgebaut sind, die Möglichkeiten der kinematischen Elektronenbeugung genutzt wurden, deren Prinzipien auch schon aus der Röntgenkristallographie bekannt waren.^[2, 7, 8]

Röntgenstrahlen wechselwirken mit den Elektronen der Atomhülle. Dagegen werden Elektronen hauptsächlich am Kernpotential von Atomen abgelenkt. Während deshalb Röntgenstrahlen nur einmal (kinematische Beugung) in einer dafür geeigneten Probe gebeugt und gebeugte Strahlen nicht weiter durch zusätzliche Wechselwirkung beim Durchgang durch einen Kristall verändert werden, unterliegen Elektronen einer Mehrfachstreuung in demselben Kristall. Dabei interferieren die gebeugten Strahlen nicht nur mit dem Primärstrahl, sondern beeinflussen sich auch gegenseitig. Dies wird dynamische Beugung genannt. Das Phänomen erfordert eine sehr viel kompliziertere theoretische Behandlung^[1, 5, 6] als der kinematische Fall, der normalerweise den Rechenmethoden in der Röntgenkristallographie zugrunde gelegt wird. Trotzdem sind viele Untersuchungen veröffentlicht worden, bei denen Kristallstrukturen mit quantitativ ausgemessenen Intensitäten von Elektronenbeugungsreflexen aufgeklärt wurden. Jedoch herrschte die Meinung vor, daß die dynamischen Effekte eigentlich zu schwerwiegend sind,^[4] um die Methode nutzen zu können. Man hatte das Gefühl, daß ein jeweiliges Anfangsphasenmodell nur mit Hilfe von Daten von ähnlichen röntgenographischen Untersuchungen gefunden worden sei.

Seit einigen Jahren ist eine neue Generation von Elektronenmikroskopen mit einer Auflösung von 1–2 Å verfügbar. Diese Geräte haben eine Beschleunigungsspannung von 200–400 kV, die damit höher liegt als bei den früheren Geräten. Man kann jetzt mit der hochauflösenden Elektronenmikroskopie (High Resolution Electron Microscopy, HREM) atomare Auflösung erreichen, wenn die Atome in Reihen angeordnet sind und man entlang der Reihen blickt. Solche elektronenmikroskopischen Bilder können direkt als projizierte Kristallstruktur angesehen werden, wenn sie bei optimalem Defokus (Scherzer-Fokus) aufgenommen worden sind und die Probe hinreichend dünn ist.^[5, 6, 9] Im Laufe dieser Entwicklung und mit dem Ansammeln der experimentellen Informationen wuchs die Zuversicht, daß

man sogar für anorganische Substanzen und auch für Minerale und keramische Substanzen „quasi kinematische Bedingungen“ annehmen kann, wenn die untersuchte Probenstelle dünn genug ist (schwaches Phasenobjekt). Auf der Grundlage von Programmen, wie sie in der Molekularbiologie benutzt werden, wurde jetzt ein Programmsystem entwickelt,^[10] das die Möglichkeit bietet, elektronenmikroskopische Bilder und Beugungsaufnahmen schon mit einem Personalcomputer auszuwerten und die Struktur von Einkristallen zu bestimmen. Es gibt auch Bildverarbeitungsprogramme mit etwas anderen Schwerpunkten.^[10]

Die kürzlich erschienene Veröffentlichung „A crystal structure determined with 0.02 Å accuracy by electron microscopy“ von T. E. Weirich et al.^[11] verdeutlicht die Möglichkeiten der Elektronenkristallographie. Die Struktur von $\text{Ti}_{11}\text{Se}_4$ wurde gelöst und verfeinert, wobei Fourier-Transformierte von HREM-Bildern und Intensitätsdaten von elektronenmikroskopischen Einkristallbeugungsaufnahmen benutzt wurden.^[12]

Ein Elektronenmikroskop wirkt zunächst wie ein Diffraktometer.^[13] Wie bei Röntgenverfahren kann man die Intensitäten der Beugungsreflexe registrieren, wobei man die Phasen φ dieser Wellen verliert. Unter den Bedingungen, die für die Abbildung einer Struktur in Projektion geeignet sind, gilt für die Beugungsintensitäten^[3] $I(h, k) = F(h, k) F^*(h, k) = |F(h, k)|^2$ und $F(h, k) = |F(h, k)| \exp(i\varphi)$. $|F(h, k)|$ ist der Betrag der Strukturfaktoramplitude $F(h, k)$. φ ist die resultierende Phase des in die Richtung h, k gebeugten Strahles. Der Ursprung einer Elementarzelle eines Kristalls ist der Bezugspunkt, von dem aus die Phasen aller von Atomen ausgehenden Elementarwellen gezählt werden, und deshalb sind die relativen Lageparameter der Atome in φ enthalten. Die verschiedenen Phasen stellen eine Beziehung zwischen den verschiedenen Reflexen her. Der Vorteil der Elektronen- gegenüber Röntgenstrahlung ist, daß Elektronen durch elektromagnetische Linsen abgelenkt werden können. Die gebeugten Strahlen können dadurch wieder mit dem Primärstrahl zusammengebracht werden, so daß dann durch Interferenz ein Bild der projizierten Struktur entsteht. Phasen und Amplituden der Wellen werden auf diese Weise genutzt. Wenn die Näherung für schwache Phasenobjekte gilt, ist die Intensität eines Bildes direkt proportional zum projizierten Potential der Kristallstruktur.^[3] Umgekehrt heißt das, daß nicht nur Amplituden, sondern auch die Phasen der Strukturamplituden aus der berechneten Fourier-Transformierten eines digitalisierten elektronenmikroskopischen Bildes gewonnen werden können, wenn die richtigen Abbildungsbedingungen gewählt wurden, wie oben bereits erwähnt. Aber auch unter nicht idealen Bedingungen erhaltene Abbildungen können verbessert werden, indem man den falschen Defokus, den Astigmatismus usw. rechnerisch korrigiert.^[12] Ein wichtiger Schritt der Auswertung ist die sogenannte Verfeinerung des Ursprungs.^[12] Dadurch wird der Ursprung der Elementarzelle an eine geeignete Stelle der Strukturabbildung gebracht, so daß die experimentell ermittelten Phasen möglichst gut zu einer möglichst hohen Symmetrie passen. Es wird dann angenommen, daß diese Symmetrie

[*] Dr. W. Mertin

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen
Telefax: Int. + 641/702/5673

die richtige Symmetrie der projizierten Struktur ist. Sie wird zugrunde gelegt, wenn aus den ermittelten Amplituden und Phasen eine inverse Fourier-Transformierte errechnet wird, die als Darstellung eines Potentials zu sehen ist. Diese Fourier-Transformierte sollte dem projizierten Potential der Kristallstruktur entsprechen, so daß daraus die Atomlagen bestimmt werden können. Abbildung 1 veranschaulicht, wie Potentialdarstellung

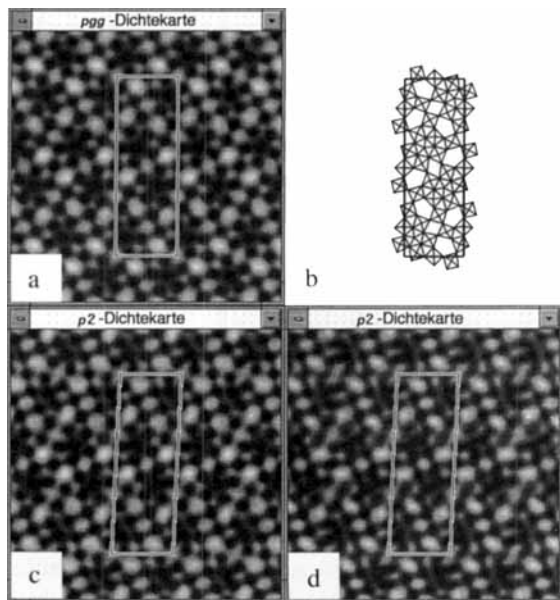


Abb. 1. Schema der Struktur und berechnete Darstellungen des projizierten Potentials von $\text{Nb}_2\text{W}_{15}\text{O}_{47}$ für verschiedene Symmetrie- und Ursprungsvorgaben. a) projiziertes Potential auf (001), schwarze Punkte repräsentieren Nb/W-Atome, Symmetrie pgg ; mittlere Phasenabweichung $\varphi_{\text{Res}} = 18.9^\circ$. b) Strukturprinzip [15] von $\text{Nb}_2\text{W}_{15}\text{O}_{47}$ in Projektion längs [001]; Gitterkonstanten: $a = 36.7 \text{ \AA}$, $b = 12.3 \text{ \AA}$, $c = 3.8 \text{ \AA}$. c) $p2$ -Symmetrie führt nur zu einer geringfügig schlechteren Übereinstimmung der Daten ($\varphi_{\text{Res}} = 19.1^\circ$) [12] als die tatsächliche Symmetrie pgg in a). d) Aufgezwungene Symmetrie $p2$; Ursprung um $3/10$ der Gitterkonstanten a verschoben; mittlere Phasenabweichung ist auf $\varphi_{\text{Res}} = 30.9^\circ$ vergrößert.

gen, die aus einer elektronenmikroskopischen Abbildung von $\text{Nb}_2\text{W}_{15}\text{O}_{47}$ [14] gewonnen worden sind, variieren, wenn man die zugrundegelegte Symmetrie ändert oder den Ursprung der Elementarzelle verschiebt. Die Korrektur der ursprünglichen elektronenmikroskopischen Abbildung und alle anderen rechnerischen Schritte der Auswertung sind keineswegs routinemäßige Abläufe. Gute elektronenmikroskopische Abbildungen und gute Elektronenbeugungsaufnahmen sind immer noch die besten Ausgangsvoraussetzungen.

T. E. Weirich et al. [11] zeigen, daß, nachdem das Strukturmodell festgelegt werden konnte, die genaueren Intensitäten und Amplituden aus Elektronenbeugungsaufnahmen verwendet werden sollten, um die Strukturverfeinerung durchzuführen. Diese kann die Genauigkeit einer Röntgenstrukturverfeinerung erreichen. Im Falle des $\text{Ti}_{11}\text{Se}_4$ war die Identitätsperiode in der Projektionsrichtung der Struktur günstigerweise kurz ($b = 3.4481 \text{ \AA}$), so daß sich die projizierten Atome nicht innerhalb der Elementarzelle überlappten. Deshalb genügte die Projektion in einer Richtung, um die Struktur zu lösen. Das benutzte Programmsystem [10] bietet aber auch die Möglichkeit, Fourier-Transformierte von Kristallprojektionen verschiedener Richtungen zu verknüpfen, d. h. so vorzugehen, wie üblicherweise in

der Röntgenkristallographie verfahren wird, um dreidimensionale Kristallstrukturen zu bestimmen.

Aber auch der Zweig der Elektronenmikroskopie, der nicht immer von hochaufgelösten elektronenmikroskopischen Aufnahmen und deren Fourier-Transformierten ausgehen kann, hat sich schnell weiterentwickelt. Dies betrifft die Strukturen von Mineralen [6] und besonders die Strukturbestimmung von kleinen Kristallen, wie sie bei organischen Molekülen und bei Polymeren auftreten, die zusätzlich noch empfindlich gegen Strahlenschädigung sind. [3, 16] Direkte Methoden, wie sie aus der Röntgenkristallographie bekannt sind, die Maximum-Entropie-Methode und andere Wahrscheinlichkeitsabschätzungen wurden zur Aufklärung von Strukturen herangezogen.

Bereits jetzt ist die Elektronenmikroskopie ein wertvolles Werkzeug, das neben anderen für die Lösung von Kristallstrukturen zur Verfügung steht. Obwohl die Wechselwirkung der Elektronen mit kristalliner Materie sehr kompliziert ist und die theoretischen Bedenken gerechtfertigt sind, sollte die Methode jetzt weiter getestet werden, um herauszufinden, unter welchen Bedingungen sie angewendet werden kann und wie auftretende Probleme gelöst werden können. Kristallstrukturen sollten gelöst werden, indem Daten von verschiedenen Projektionen herangezogen werden. Ein hochgestecktes Ziel wäre die dreidimensionale Rekonstruktion eines Volumens eines anorganischen Realkristalles. [17] Materialien, die z.B. sehr strahlen-, sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlich sind oder bei denen leicht eine Phasenumwandlung erfolgt, wenn sie mechanisch für die Elektronenmikroskopie präpariert werden, sind schwer zu untersuchen, da gerade die dünnen durchstrahlbaren Bereiche einer Probe unverändert bleiben sollen. Für sehr kleine Kristalle ist die Elektronenmikroskopie jedoch die Methode der Wahl. Besonders in Kombination mit Röntgen-, Bildsimulations- und kristallographischen Bildbearbeitungsmethoden (Crystallographic Image Processing, CIP) kann sie sehr hilfreich sein. Sogar Abbildungen mit nicht extrem hoher Auflösung können genutzt werden, um Phaseninformation von Teilgittern zu erhalten, wenn z.B. stark streuende Bauelemente ein Untergitter bilden. Ein moderner PC, eine einfache Ausrüstung zur Digitalisierung von Bildern, z.B. eine CCD-Kamera, und eine Computer-Steckkarte zum Einziehen von Bildern (frame grabber) sind die Voraussetzungen, um die Methode in jedem Labor anwenden zu können. Sicherlich hat nicht jeder leicht Zugang zu einem Hochauflösungs-Elektronenmikroskop, doch nimmt die Zahl dieser Instrumente ständig zu.

Stichworte: Elektronenbeugung · Elektronenmikroskopie · Bildbearbeitung · Strukturbestimmung

- [1] B. K. Vainstein, *Structure Analysis by Electron Diffraction* (Übersetzer/Hrsg.: E. Feigl, J. A. Spink), Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [2] W. Hoppe, R. Langer, G. Knesch, Ch. Poppe, *Naturwissenschaften* **1968**, *55*, 333–336.
- [3] D. L. Dorset, *Structural Electron Crystallography*, Plenum, New York, 1995.
- [4] J. Gjønnes, J. W. Steeds in *International Tables for Crystallography, Vol. C* (Hrsg.: A. J. C. Wilson), Kluwer, Dordrecht, 1992, S. 363–365.
- [5] J. M. Cowley, *Diffraction Physics*, 2. Aufl., North-Holland, Amsterdam, 1984.
- [6] Victor A. Drits, *Electron Diffraction and High-Resolution Electron Microscopy of Mineral Structures* (Übersetzer: Bella B. Smoliar), Springer, Berlin, 1987.
- [7] D. J. De Rosier, A. Klug, *Nature* **1968**, *217*, 130–134.

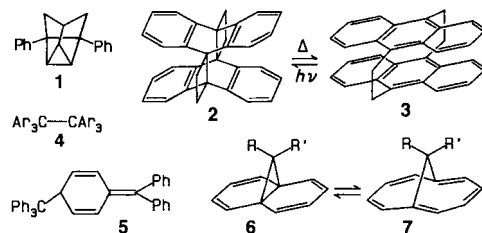
- [8] W. Hoppe, R. Hegerl in *Top. Curr. Phys.* **1980**, *13*, 127–185.
 [9] J. C. H. Spence, *Experimental High-Resolution Electron Microscopy*, 2. Aufl., Oxford Univ. Press, Oxford, **1988**.
 [10] S. Hovmöller, *Ultramicroscopy* **1992**, *41*, 121–135.
 [11] T. E. Weirich, R. Ramlau, A. Simon, S. Hovmöller, X. Zou, *Nature* **1996**, *382*, 144–146.
 [12] X. Zou, M. Sundberg, M. Larine, S. Hovmöller, *Ultramicroscopy* **1996**, *62*, 103–121.
 [13] W. Hoppe, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1970**, *26*, 414–426.
 [14] F. Krumeich, A. Hussain, C. Bartsch, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 799–806.
 [15] A. W. Sleight, *Acta Chem. Scand.* **1966**, *20*, 1102–1112.
 [16] I. G. Voigt-Martin, D. H. Yan, C. J. Gilmore, K. Shankland, G. Bricogne, *Ultramicroscopy* **1994**, *56*, 271–288.
 [17] B. Grill, R. Hegerl, W. Martin, R. Gruehn, *Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl.* **1989**, *22*, 325–332.

Überlange C-C-Einfachbindungen

Gerd Kaupp* und Jürgen Boy

Kovalente C-C-Einfachbindungen sind typischerweise 1.54 Å lang. Dies wird insbesondere durch Röntgenstrukturanalysen (Cambridge Database, Ian Castleden) immer wieder bestätigt. Nur bei außergewöhnlicher Ringspannung, sterischer Hinderung und elektronischen Besonderheiten treten größere Abweichungen vom Standardwert auf. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, möglichst lange C-C-Einfachbindungen aufzufinden. So legen semiempirische Rechnungen für den Polycyclus **1**^[1] eine besonders lange diphenylsubstituierte Bindung nahe (nach PM3- und MNDO-Rechnungen 1.642 bzw. 1.652 Å); allerdings lohnte sich hier nicht der Aufwand einer Röntgenstrukturanalyse, da sehr viel längere C-C-Einfachbindungen publiziert waren. Als Weltrekord galt zunächst die röntgenographisch abgeleitete Länge der zentralen Bindungen von **2**, dem Photoisomer von [2.2]Tetrabenzoparacyclophan **3**, die von Ehrenberg^[2] mit 1.77 Å angegeben wurde. Da aber bei dieser Messung keine erkennbaren Vorkehrungen getroffen wurden, um die thermische Reaktion zu goldgelbem **3**^[1b, 3] zu vermeiden, und da nach semiempirischen Rechnungen wesentlich kürzere zentrale Bindungen für **2** vorlagen,^[4] wurde geschlossen, daß Ehrenberg ein in topotaktischer Reaktion entstandenes^[1b, 3] Gemisch aus **2** und **3** vermessen hatte. Die mit einem sehr großen Einkristall von **2** durchgeführte Neutronenbeugung (der Kristall blieb auch bei kontinuierlicher Einwirkung gefilterten Laborlichts nicht völlig farblos),^[4] ergab einen Wert von 1.64(1) Å für die zentralen C–C-Bindungen ($R_w = 0.072$; $R = 0.095$) in vorzüglicher Übereinstimmung mit der semiempirischen MNDO-Rechnung ($d = 1.63$ Å).^[4] Auf diesen Erfahrungen aufbauend, stellten die Arbeitsgruppen von Ogawa^[5] und Siegel^[6] durch Röntgenbeugung an viel kleineren Kristallen von **2** Bindungslängen von 1.663(4) bzw. 1.648(3) Å fest ($R_w = 0.069$, $R = 0.055$ bzw. $R = 0.053$, $wR = 0.0725$). Diese Arbeiten enthalten auch die Kristalldaten von **3**^[5] sowie ab-initio-Rechnungen für **2**, dessen zentrale Bindungslängen zu 1.635 bis 1.673 Å errechnet wurden.^[6]

Eine wahre Odyssee ist die Geschichte der Bindungslängen in Hexaarylethanen. Die Konstitution des Grundkörpers **4** (Ar = C₆H₅) mußte in die von **5** geändert werden,^[7] was noch bis 1987 nicht immer berücksichtigt wurde.^[8] Laut Kraftfeld- und MNDO-Rechnungen lagen lange zentrale Bindungen für **4** vor (Ar = C₆H₅: 1.60 bis 1.64 bzw. 1.68 Å),^[9] die ähnlich der für **5** gemessenen waren (1.589 Å).^[10] Dennoch berichteten Rieker und Mitarbeiter über eine ganz besonders kurze, röntgenographisch ermittelte Bindung (1.47(2) Å) für ein echtes substituiertes Hexaarylethan **4**,^[11] deren Länge nach eingehender Diskussion von Mislow und Mitarbeitern auf 1.67 Å korrigiert wurde (**4**, Ar = 3,5-Di-*tert*-butylphenyl).^[12]



Nicht zuverlässig interpretiert sind die sehr langen zentralen C–C-Abstände aus Röntgenstrukturanalysen von **6** ($R = R' = \text{CH}_3$: 1.826 und 1.770 Å; $R = \text{CH}_3$, $R' = \text{CN}$: 1.850 und 1.783 sowie 1.712 und 1.636 Å).^[13] Dem frühen Einwand eines Gutachters, daß **6** und **7** gleichzeitig vorliegen könnten, wurde zunächst^[14] mit Hinweis auf die „normalen“ thermischen Parameter widersprochen. Später^[15] wurde eine größere Beweglichkeit der Dreiringatome festgestellt, allerdings wurden wegen der als gering erachteten Irregularitäten in den U_{ij} -Werten keine weiteren Untersuchungen durchgeführt. Man sprach von fließenden („fluxional“) Systemen^[16] und untersuchte das Problem mit ab-initio-Rechnungen, ohne zu einer wirklich überzeugenden Lösung zu kommen.^[13] So sollte das Gleichgewicht mehrerer Verbindungen auf der Annulenseite von **6** und **7** liegen und die langen zentralen C–C-Bindungen, falls sie tatsächlich vorhanden wären, schwach und labil sein.^[13] Da das verfeinerte Strukturmodell auch bei -100°C nicht perfekt ist,^[16] muß geschlossen werden, daß die Temperaturfaktoren nicht normal

[*] Prof. Dr. G. Kaupp, Dipl.-Chem. J. Boy
 FB9, Organische Chemie I der Universität
 Postfach 2503, D-26111 Oldenburg
 Telefax: Int. + 441/798-3409
 E-mail: kaupp@kaupp.chemie.uni-oldenburg.de