Absorptionskorrekturen

bei Einkristallmessungen

Verfahren – Programme – Beispiele

Although the theory of x-ray absorption by crystals is very well established, and in spite of the fact that so many different methods to determine T have been proposed, absorption still remains one of the most serious, if not the most serious, source of error in the experimental determination of relative integrated intensities.

Inhaltsübersicht

❶ Einleitung

Messung: integrierte Intensitäten I der Reflexe H

Rechnung (Strukturbestimmung/verfeinerung): $|F_H|^2$

$$I_H \sim LPET|F_H|^2 \tag{1}$$

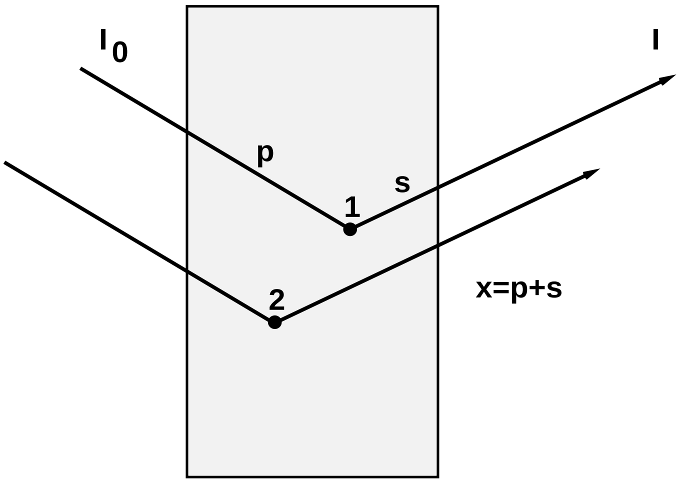
mit	I_H	integrierte Intensität des Reflexes H
	F_H	Strukturfaktor
	L	Lorentzfaktor
	P	Polarisationsfaktor
	E	Extinktionsfaktor
	A	Absorptionsfaktor
	$T = \frac{1}{A}$	Transmissionsfaktor

$$F^2_{H,korr.} = AF^2_{H,beob.} \tag{2}$$

Für den Transmissionsfaktor gilt bei konstanter Wellenlänge:
(Lambert-Beersches Gesetz)

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\mu x} = e^{-\mu(p+s)} \qquad (3)$$

mit:
- I_0 Intensität des einfallenden Strahls
- I Intensität des gebeugten Strahls
- x Länge des Strahls durch den Kristall ($x = p + s$)
- μ linearer Absorptionskoeffizient

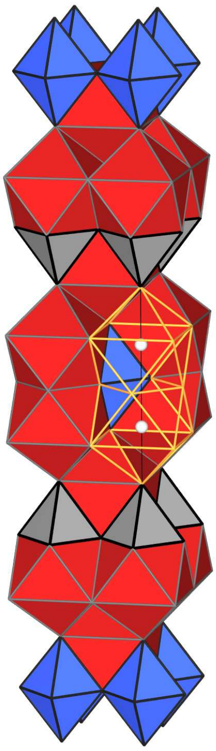


μ aus EZ-Inhalt und Massenabsorptionskoeffizienten der Elemente (s. IT) berechenbar:

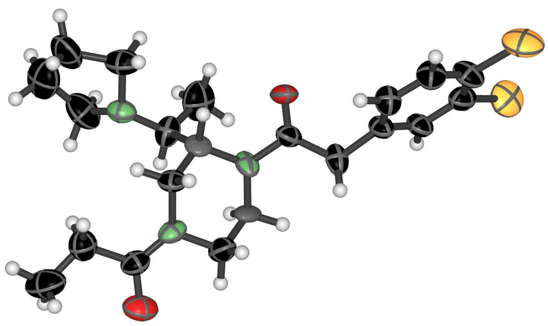
$$\mu = \rho \sum_i g_i \mu_m^i \tag{4}$$

mit: g_i Massenanteil vom Element i in der EZ
ρ Dichte
μ_m^i Massenabsorptionskoeffizient
$\mapsto$ μ_m = f(Ordnungszahl, λ)
$\mapsto$ groß für große Ordnungszahl und großes λ

μ für $Ba_8Bi_4OH_2$: 48.8mm^{-1}



$C_{21}N_3O_2Cl_2H_{29}$: 0.32mm^{-1}



Für $I_H \sim |F_H|^2$ gilt (genauer als (1)):

$$I_H = k_1 k_2 I_o LPET |F_H|^2 \tag{5}$$

mit $k_1 = \frac{e^4}{m^2 c^4}$ und $k_2 = \frac{\lambda^3 V_{Kr}}{V_{EZ}^2}$.
Unter der Annahme, daß $V_{Kr} \sim x^3$ folgt:

$$\begin{aligned}
I &\sim x^3 e^{-\mu x} && (6)\\
\text{maximales I} \quad \rightsquigarrow \frac{dI}{dx} &= 0 && (7)\\
&= 3x^2 e^{-\mu x} - x^3 \mu e^{-\mu x} && (8)\\
&= x^2 e^{-\mu x}(3 - \mu x) && (9)\\
\rightsquigarrow x &\approx \frac{3}{\mu} && (10)
\end{aligned}$$

z.B. für

- $Ba_8Bi_4OH_2$: $x = \frac{3}{48.8mm^{-1}} = 0.06mm$
- $C_{21}N_3O_2Cl_2H_{29}$: $x = \frac{3}{0.32mm^{-1}} = 9.38mm$

Zur Bestimmung der Transmission muß (3) über das gesamte Kristallvolumen integriert werden:

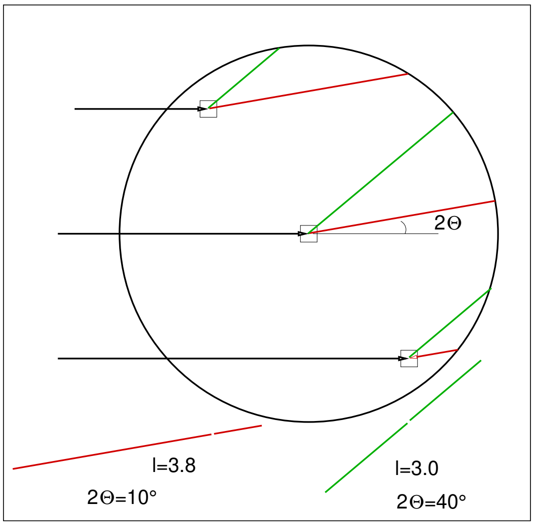
$$T = \frac{1}{V_{Kr.}} \int_V e^{-\mu(p+s)} dv \tag{11}$$

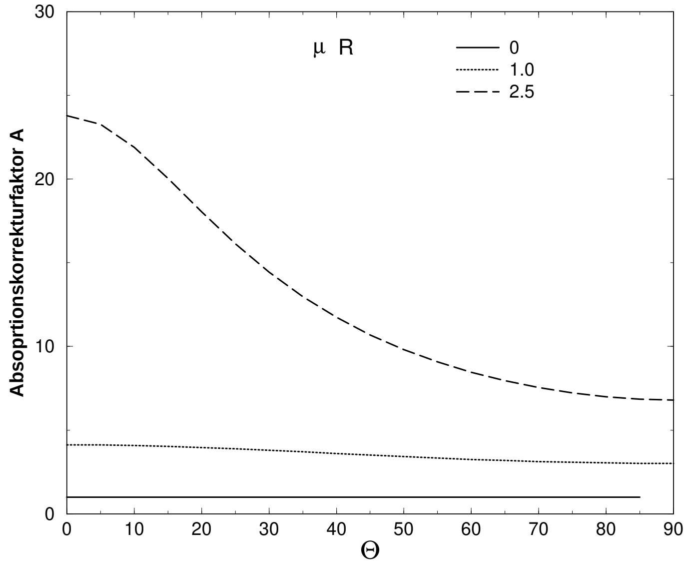
Problem:

- Integral in (11) analytisch (auch für einfachste Kristallformen) nicht lösbar
- numerische Lösungen nur für Kugeln und Zylinder

❷ Korrektur bei bekannter Kristallform
(numerisch)

- Kugeln
- Kristalle mit glatten indizierten Flächen
- Verfahren mit Orientierungsoptimierung
- Verfahren mit Kristalloptimierung





Methode:

- Verlauf des Transmissionsfaktors tabelliert (IT)
- div. Fits an Tabellenwerte für $0 < \mu R < 2.5$ (z.B. [1])

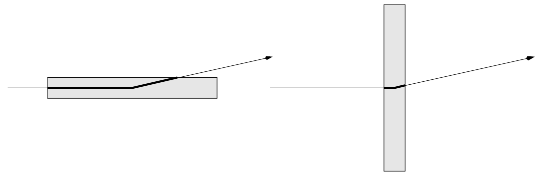
Voraussetzungen:

- bekannter Kugelradius

Programme:

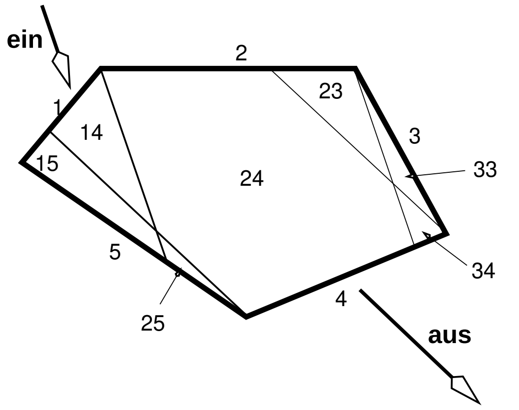
- Shelxl
- xtal
- Platon
- absc
- ...

[1] C. W. Dwiggins, *Acta Cryst.* **A31**, 395 (1975).



<u>Methoden:</u> verschiedene Integrationsverfahren für (11):

- Gauss'sche Integration [1] (numerische Methode)
  - Integration über kleine Kristallausschnitte
- De Meulenaer/Tompa-Methode [2] (analytische Methode)
  - Zerlegung des Kristalls in Howells-Polyeder



  - Zerlegung der Howells-Polyeder in Tetraeder
  - analytische Berechnung der Transmission jedes Tetraeders
  - Summation über alle Tetraeder:

$$T = \frac{\sum T_{Tetr.}}{\sum V_{Tetr.}} \tag{12}$$

mit: $V_{Tetr.}$ Volumen des Tetraeders
$T_{Tetr.}$ Transmission jedes Tetraeders

[1] W. R. Busing, H. A. Levy, *Acta Cryst.* **10**, 180 (1957).

[2] J. De Meulenaer, H. Tompa, *Acta Cryst.* **19**, 1014 (1965).

Methoden: (Forts.)

- Alcock-Methode [3] (analytische Methode)
  - Zerlegung in Howells-Polyeder
  - Zerlegung der Howells-Polyeder in Scheiben mit etwa gleicher Strahleindringtiefe

Voraussetzung:

- indizierte Kristallflächen (Miller-Indizes und Abstände)
- (Richtungscosinus bzw. Orientierungsmatrix)

Programme:

- ABSGaus (Platon)
- HABITUS[4] (Gauss-Methode mit Kristallgestaltoptimierung (Flächenabstände, Flächenindizes, Anzahl der Flächen) anhand von Ψ-Scans oder der Güte der Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe)
- ABSTompa (Platon)
- LSABS (xtal3.0) (mit verfeinerbaren Kristallabmessungen)
- ABSxtal (Platon) (mit Orientierungsfit)
- absc (shelx)
- abspsi (mit Orientierungsfit)

[3] N. W. Alcock et al., *Acta Cryst.* **A28**, 440 (1972).

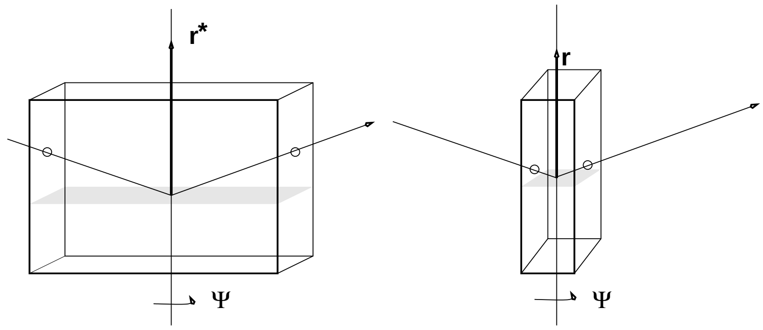
[4] W. Herrendorf *priv. Mitteilung*

❸ Korrektur mittels ψ-Scans
(konv. Diffraktometer, semi-empirisch)

- Was sind ψ-Scans?
- Korrekturen ohne Berücksichtigung der θ-Abhängigkeit
- Korrekturen mit Berücksichtigung der θ-Abhängigkeit

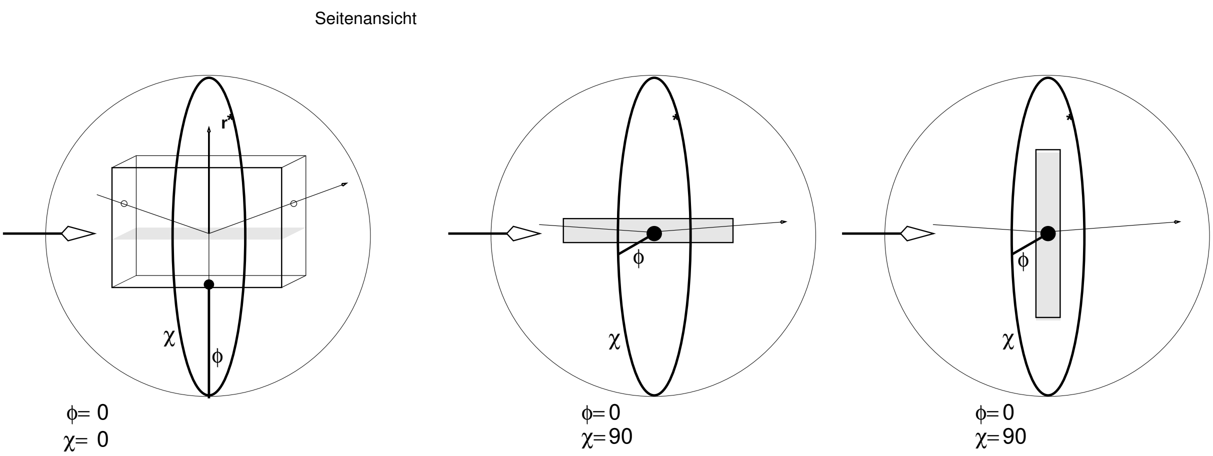
Prinzip:

Rotation um r^* $\mapsto$ Intensitätsänderungen durch var. Absorption:

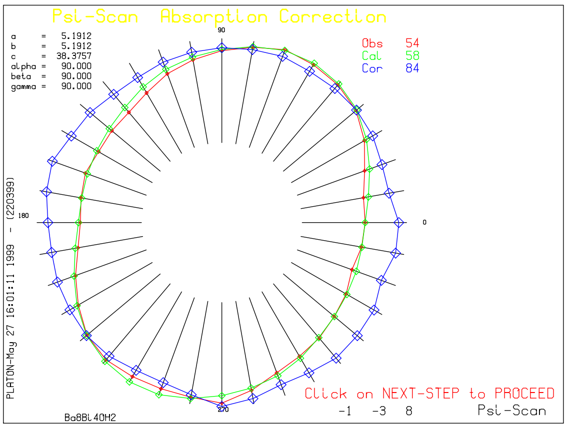


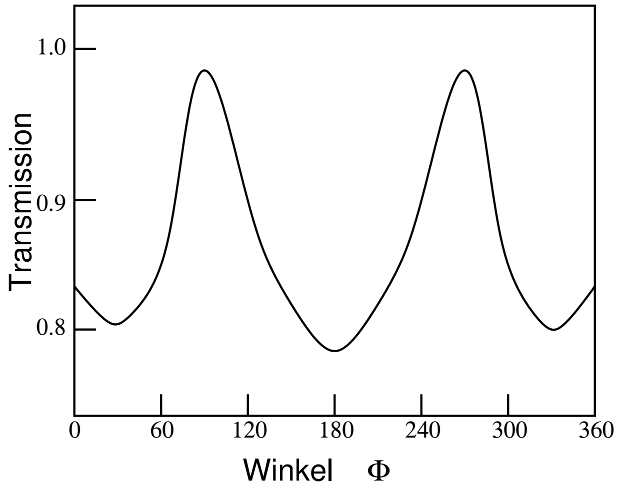
Messung:

- Azimuth- oder ψ-Scans
- ϕ möglichst identisch mit r^* $\mapsto$ Reflexe mit χ nahe 90^o, dann $\psi = \phi$



- Plots:





Transmission:

$$T = \frac{I(\phi)}{I_{max}(\phi)} \qquad (13)$$

Korrekturen:

- nach North[1] (Mittelwertbildung)

$$T_H = \frac{1}{2}[T(\phi_p) + T(\phi_s)] \qquad (14)$$

mit ϕ_p, ϕ_s Orientierungen des Kristalls, in denen ein- und ausfallender Strahl des Reflexes H in der Ebene des einfallenden Strahls liegen

- div. andere Verfahren

[1] A. C. T. North et al., *Acta Cryst.* **A24**, 351 (1968).

ψ-Scans (III)

Voraussetzung:

- Messung einer ausreichenden Zahl von Ψ-Scans

Programme:

- datcor
- xemp
- ABSPsiScan (North, Platon)
- absps i
- ...

❹ Korrektur bei hoher Datenredundanz
(Flächenzähler)

- jeder Reflex ca. 4 bis 10 x vermessen
- Datenredundanz ausreichend zur Berechnung einer Ψ-artigen Korrektur bzw.
- L.S.-Verfeinerung der Anisotropie des Kristalls:

$$A = \frac{A_{sphärisch}}{A_{anisotrop}} \tag{15}$$

- Programme
  - SORTAV[1] bzw. MULABS [1] (Multiscan Absorption Correction, als Teil v. Platon)
  - Brucker-AXS: Programm SADABS (ähnlich xemp ?)

[1] R. H. Blessing, *Acta Cryst.* **A51**, 33 (1995).

❺ Korrektur ohne zusätzl. unabh. Experimente (empirisch)

- Verfahren unter Einbezug des Strukturmodells
  - XABS
  - DIFABS
- Statistische Verfahren

Methode:

In

$$F^2_{H,korr.} = AF^2_{H,beob.} \tag{16}$$

wird für A als Näherung im Bereich $\mu R \ll 5$ und $0 < \theta < 30^o$ angenommen (xabs):

$$A = a_1 \sin^2\theta + a_2 \tag{17}$$

bzw. allgemeiner für größere Beugungswinkel (xabs2[1])

$$A = a_1 \sin^6\theta + a_2 \sin^4\theta + a_3 \sin^2\theta + a_4 \tag{18}$$

Für Kristalle allgemeiner Form $\mapsto$ jedes a_n wird zum 3x3-Tensor (= 6 Variable) erweitert.

$\mapsto$ Anpassung von a durch L.S.-Minimierung von $w_2(F^2_{beob.} - kAF^2_{ber.})^2$

Voraussetzung:

- keine!

Programm:

- xabs2 (oedipus.llnl.gov)

[1] H. Hope et al., *J. Appl. Cryst.* **28**, 53-56 (1995).

Verfahren:[1]

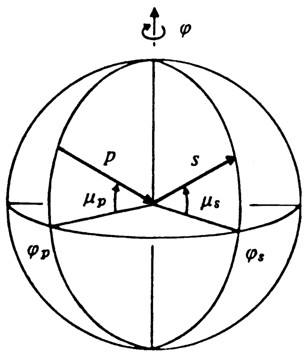
$$F_{H,korr.} = kA_{p,s}F_{H,beob.} \tag{19}$$

$A_{p,s}$ wird in einer Fourier-Reihe entwickelt:

$$A_{p,s} = \sum_n \sum_m P_{n,m}[\sin(n\phi_p + m\mu_p) + \sin(n\phi_s + m\mu_s)] \tag{20}$$

$$+Q_{n,m}[\cos(n\phi_p + m\mu_p) + \cos(n\phi_s + m\mu_s)] \tag{21}$$

mit ϕ und μ (sphärische polare Winkel) des einfallenden/ausfallenden Strahls:



Fourier-Koeffizienten $P_{n,m}$ und $Q_{n,m}$ $\mapsto$ Ermittlung durch Minimierung von

$$R_H = (||F_{H,beob.}| - |F_{H,korr.}||)\omega_H \tag{22}$$

Voraussetzung:

- (Richtungscosinus)

Programm:

- DIFABS (sincris)
- DELrefabs (Platon)

[1] N. Walker, D. Stuart, *Acta Cryst.* **A39**, 158-166 (1983).

Verfahren:

- Entwicklung von T in polaren Winkeln wie bei DIFABS
- Ermittlung der Koeffizienten durch Analyse symmetrieäquivalenter Reflexe

Nachteil:

- nur bei hochsymmetrischen Strukturen

Programm:

- ?

[1] C. Katayama et. al., *Acta Cryst.* **A28**, 293 (1972).

❻ Beispiele

❼ Zusammenfassung