

Zur Berechnung der Struktur freier Moleküle aus Elektronenbeugungsaufnahmen

Von NOUR ELDIN ABDEL AZIZ¹, FRITZ ROGOWSKI
und OTTO STEINER, Braunschweig

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt
(Z. Naturforsch. **17 a**, 934 [1962]; eingegangen am 22. August 1962)

Die Registrierung monochromatischer mittelschneller Elektronen, die an freien Molekülen gebeugt wurden, liefert über einem monoton verlaufenden Untergrund breite Beugungsringe (Halos). Der Intensitätsverlauf hängt von der Struktur der beugenden Moleküle ab. Meßtechnisch lassen sich die Ringdurchmesser viel genauer als die Intensitäten erfassen. Die FOURIER-Synthese, die auf der Verwertung der Intensitäten beruht, stellt nur bei einfachen und zugleich symmetrischen Molekülen einen gangbaren Weg zur Strukturermittlung dar. Man ist daher fast immer auf die alleinige Verwertung der Ringdurchmesser angewiesen.

Aus Photometerkurven von Beugungsaufnahmen, die mit rotierenden Sektoren bei mehreren Spannungen zwischen 15 kV und 65 kV und bei mehreren Plattenabständen zwischen 12 cm und 40 cm gemacht sind, liest man die Ringdurchmesser für die Extrema ab. Die Ablesunsicherheit beträgt dabei etwa $\pm 0,010$ bis $\pm 0,015$ cm. Sie nimmt mit wachsendem Streuwinkel ϑ etwas zu, weil der strukturabhängige Teil der Beugungsfunktion, die Streufunktion $\sum_{\nu} a_{\nu} \frac{\sin b_{\nu} x}{b_{\nu} x}$, mit

wachsendem x immer flacher verläuft. Hier bedeutet x den Ausdruck $(2\pi/\lambda) \cdot 2 \sin \vartheta/2 \cdot l$, wobei λ die Elektronenwellenlänge, l eine Grundlänge des Moleküls sowie a_{ν} das Produkt der beiden Atomfaktoren und b_{ν} der auf die Grundlänge normierte Längenparameter des ν -ten Atompaarabstandes ist².

Zur Strukturbestimmung berechnet man für jedes möglich erscheinende Molekülmodell die Lage der Extrema der Streufunktion und bevorzugt dasjenige Modell, dessen Extrema sich mit den experimentell festgestellten am besten decken. Die Strukturanalyse verläuft in mehreren Stufen.

In der ersten Stufe verschafft man sich einen Überblick im Bereich aller mit der chemischen Bruttoformel verträglichen Molekülmodelle. Zum Beispiel klärt man bei organischen Molekülen, ob Ketten- oder Ringstruktur, innere Beweglichkeit, Isomerieerscheinungen oder dergleichen vorliegen. Soweit qualitative Fragen dieser Art durch die Konstitutionsbestimmung der organischen Chemie bereits beantwortet sind, müssen sich diese Ergebnisse nunmehr bestätigen.

¹ National Research Centre, Cairo, z. Zt. Braunschweig.

² Näheres über Elektronenbeugung an freien Molekülen siehe z. B. F. ROGOWSKI, Abh. Braunschweig. Wiss. Ges. **9**, 257 [1957].

Die einzelnen Molekülmodelle dieser ersten Vergleichsstufe besitzen außer einigen allen Modellen gemeinsamen Atompaarabständen, die aus schon bekannten analogen und einfacheren Verbindungen übernommen werden, eine Anzahl stark voneinander abweichender Atompaarabstände. Dementsprechend zeigen die zugehörigen theoretischen Streufunktionen große Verschiedenheiten, so daß man mit Hilfe der experimentell gewonnenen Ringdurchmesser der Extrema die Struktur zunächst in groben Zügen ermitteln kann.

Auf dieser Stufe der Strukturanalyse fragt man nur, ob die Lage der Extrema annähernd richtig ist. Deckt sich innerhalb des Unsicherheitsbereichs ein rechnerisches Extremum mit einem experimentell gefundenen, so erhält das Modell einen Pluspunkt. Das Modell mit der größten Anzahl von Pluspunkten kann als das beste betrachtet werden.

Dieses Vorgehen mit Ja-Nein-Bewertung hat sich bei kleineren Molekülen, deren Modelle noch merklich verschieden sind, gut bewährt³. Schon bei der Bestimmung der Atomabstände in Alkoholen mit drei Kohlenstoffatomen erweist es sich aber als nicht ausreichend. Mehrfach ergeben sich Zweifelsfälle, in denen man z. B. gleichzeitig zwei benachbarte theoretische Extrema mit einem Ja-Pluspunkt bewerten müßte; die Entscheidung zwischen den beiden möglichen Zuordnungen gelang erst durch die im folgenden dargestellte Verfeinerung des Verfahrens.

In dieser zweiten Stufe der Strukturanalyse handelt es sich allgemein um die Aufklärung feinerer Einzelheiten. Man berechnet in der durch die Ergebnisse der ersten Stufe vorgezeichneten Richtung für eine Anzahl von Modellen mit feineren Abstufungen der Längenparameter die Streufunktionen, die nun unter sich nur noch geringe Verschiedenheit aufweisen. Die Streufunktionen der einzelnen Modelle werden daraufhin untersucht, wie gut ihre Extrema mit den experimentell gefundenen zur Deckung gebracht werden können.

Zu diesem Zweck wird mit Vorteil das 1000-fache der Abweichung des Quotienten aus dem theoretischen und dem experimentellen x -Wert eines einzelnen Extremums vom Sollwert Eins als partielle Unterscheidungsziffer q eingeführt. Die totale Unterscheidungsziffer Q ergibt sich als Summe der Absolutbeträge der einzelnen q -Werte. Je kleiner Q ist, um so besser entspricht das Modell der Wirklichkeit.

Wesentlich für das neue Verfahren ist also, daß man aus der ersten Stufe der Analyse die Struktur des Moleküls wenigstens in groben Zügen kennt. In der zweiten Stufe verwendet man nur noch Modelle, deren Streufunktionen alle experimentell festgestellten Extrema – und nur diese – enthalten. Möglichst geringe Unsicherheiten der gemessenen x -Werte sowie hinreichend hohe Genauigkeit der berechneten Streufunktionen sind wichtig.

³ Ein Beispiel dieser Art bietet die Analyse des SNF: F. ROGOWSKI, Z. phys. Chem., N.F. **27**, 277 [1961].

