

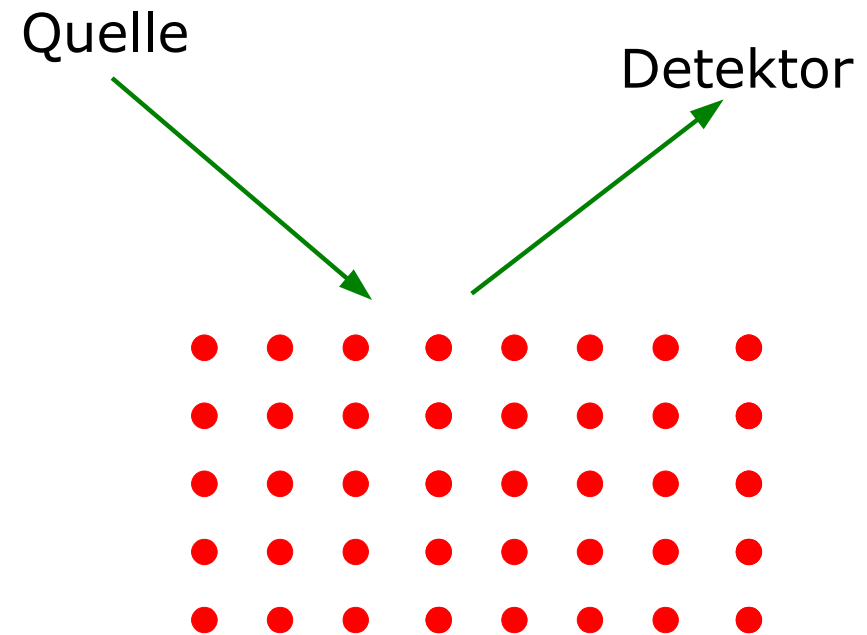
# Die Struktur des "Nucleosom Core Particle" des Chromatins

Basiseinheit der Organisation von DNA in Chromosomen (Protein + DNA)



Woher wissen die das eigentlich ??

# Streuexperimente



- ◆ einfallendes Teilchen hat Wahrscheinlichkeitsamplitude
- ◆ wird gestreut an jedem Atom
- ◆ gestreute Amplituden interferieren
- ◆ Information über Gitterstruktur  
und magnetische Momente, Gitterschwingungen,  
Schwingungen der e- (Plasmonen), .....
- ◆ "Sichtbarmachen" der Struktur erfordert  $\lambda \leq a$
- ◆ a typisch einige Å (= 100 pm)

# Dispersionsrelationen $E(k)$

Photon:

$$E = \hbar \omega = \hbar c k$$

$$\lambda = \frac{12.4 \text{ keV}}{E} \text{ \AA}$$

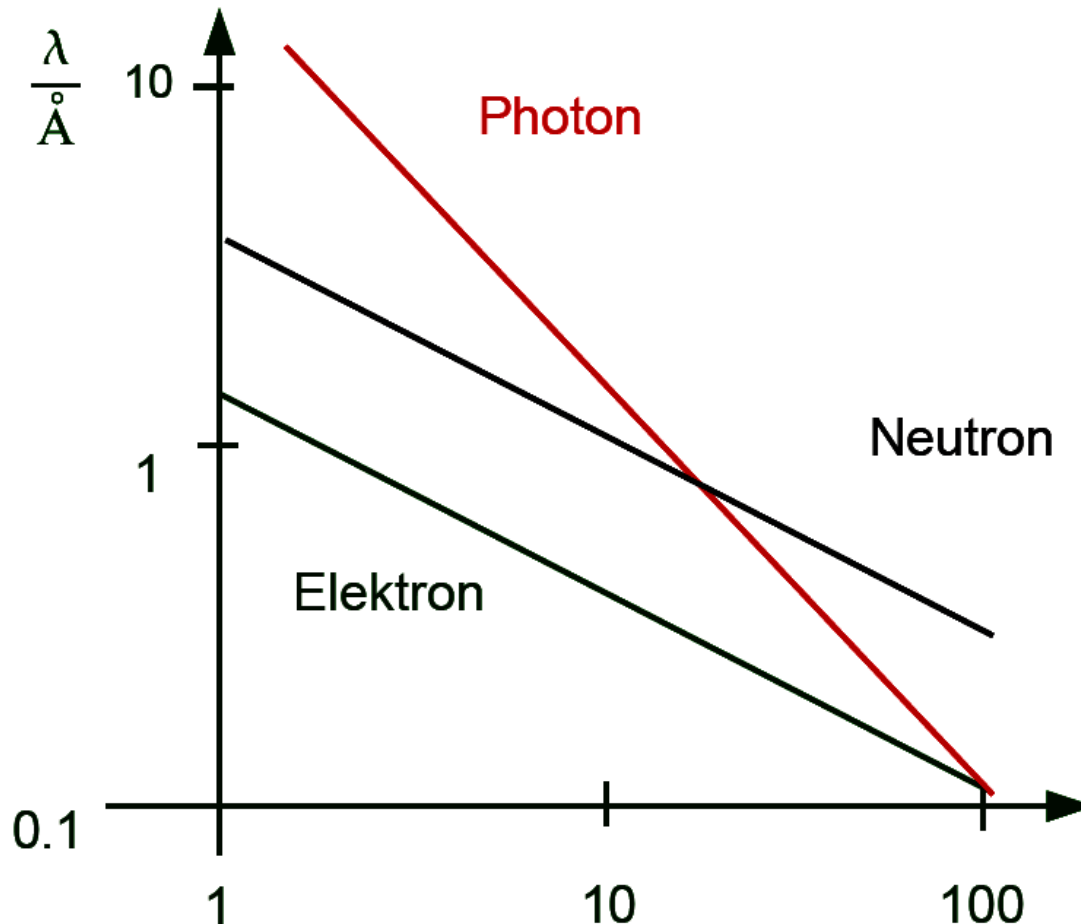
Neutron:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\lambda = \frac{82 \text{ meV}}{E} \text{ \AA}$$

Elektron:

$$\lambda = \frac{150 \text{ eV}}{E} \text{ \AA}$$



$$\sin \Theta = \frac{n \lambda}{2d}$$

Photon in 1 KeV

Elektron in 100 eV

Neutron in 10 meV

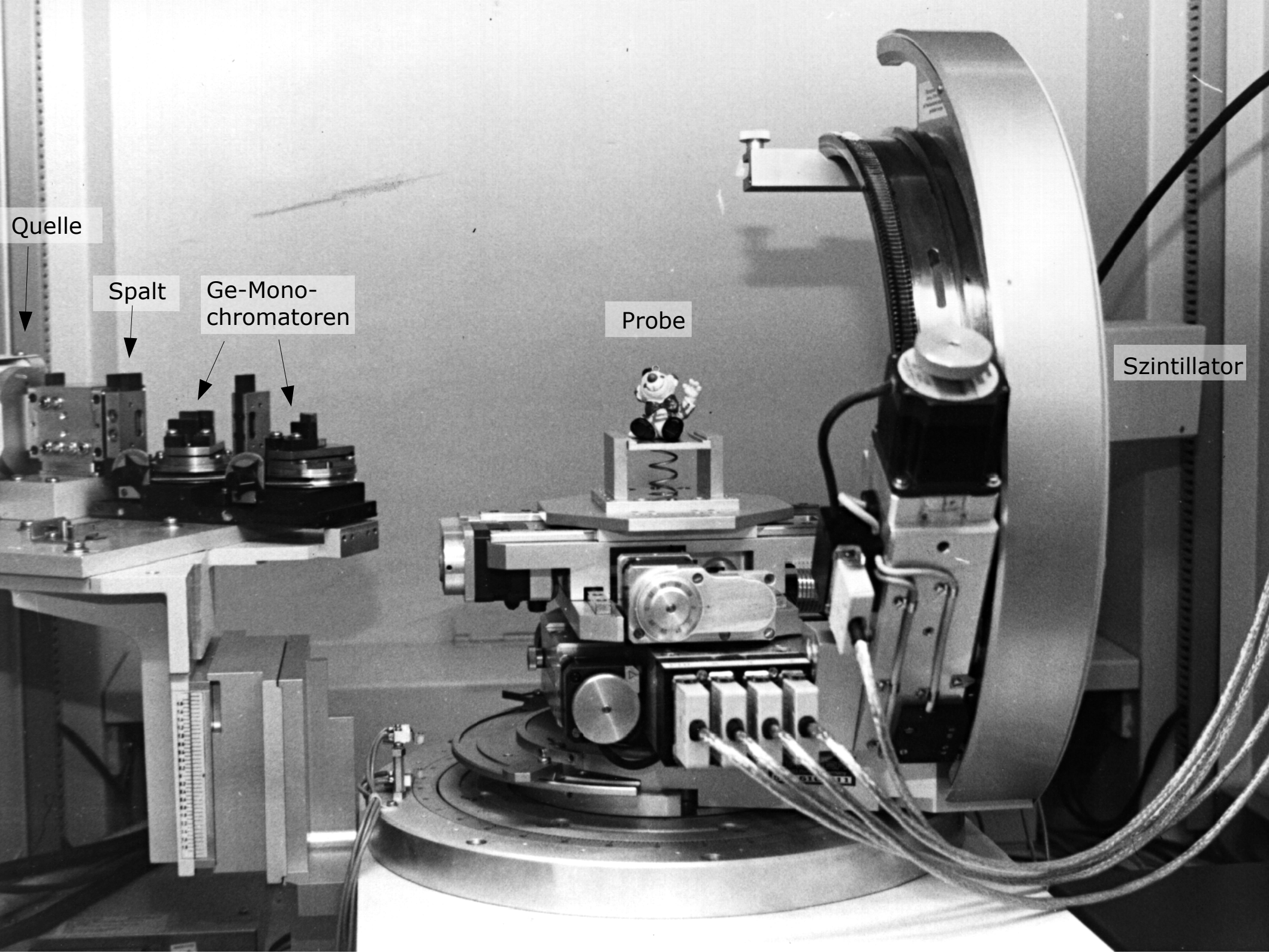
Quelle

Spalt

Ge-Mono-  
chromatoren

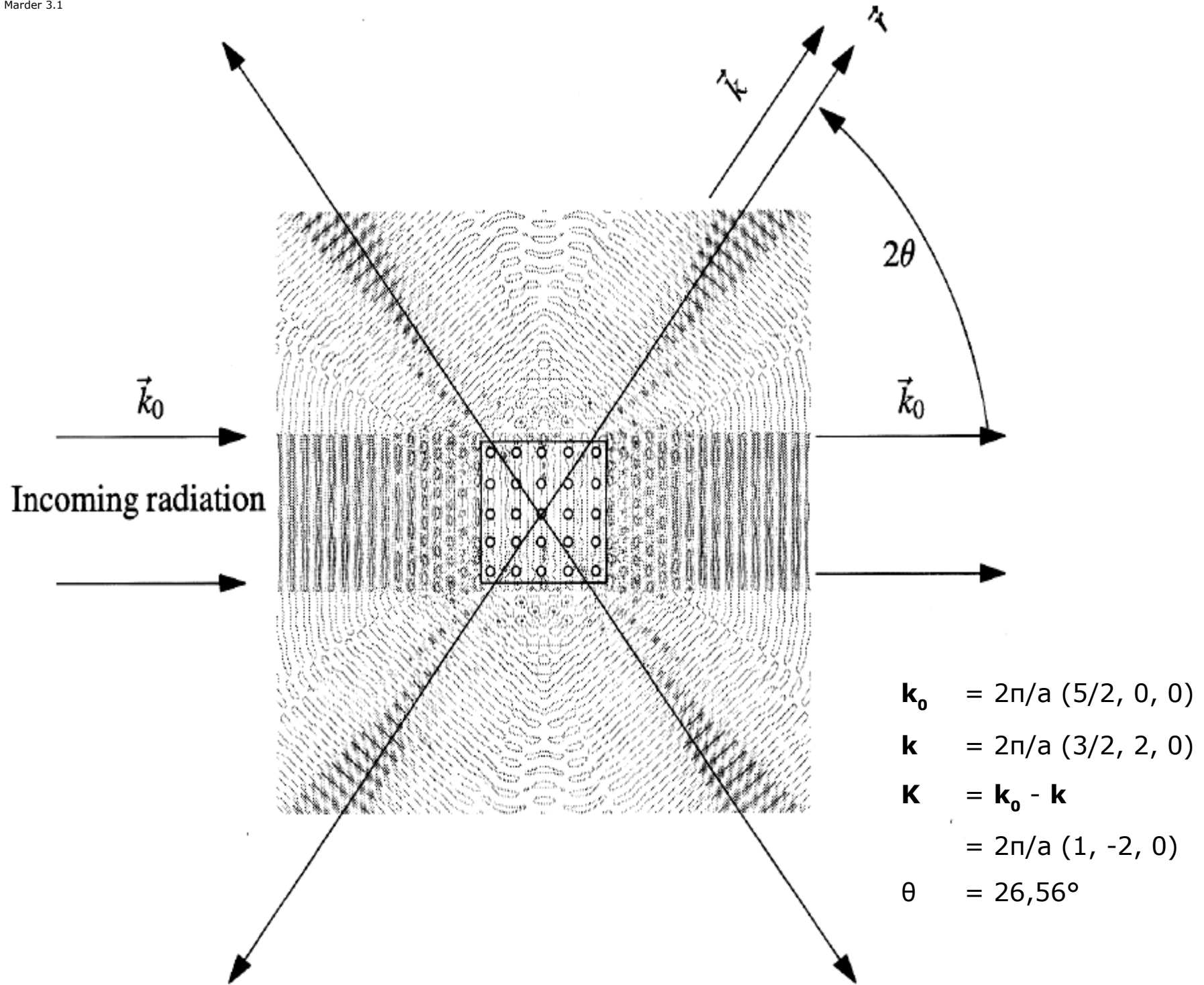
Probe

Szintillator



# Strahlungsfeld eines quadratischen Kristalls von 25 Streuern

Marder 3.1



Max von Laue (1879 – 1960)

Nobelpreis für Physik 1914

Röntgenstrahlinterferenzen,  
begründete Gebiet der  
Röntgenstrukturanalyse

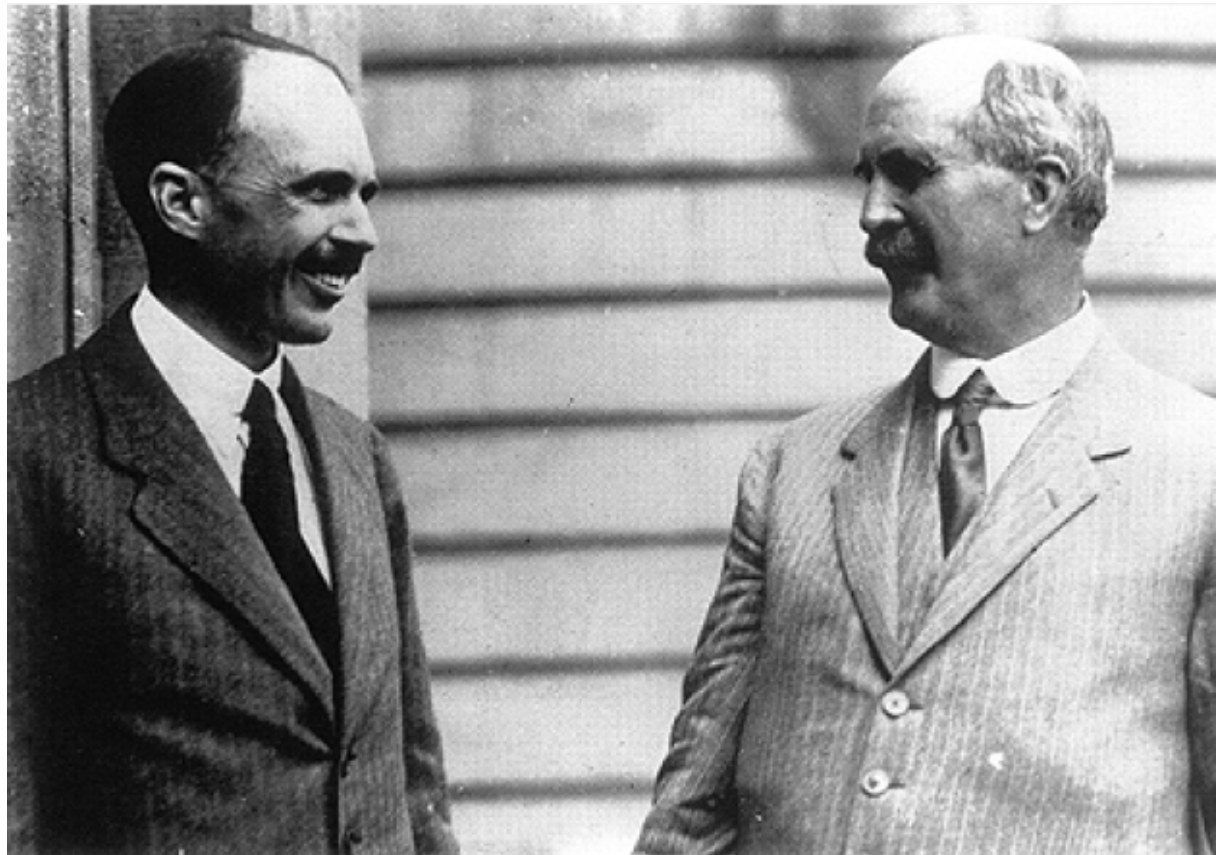


William Henry Bragg (1862 – 1942)

William Lawrence Bragg (1890 – 1971)

Nobelpreis für Physik (1915)

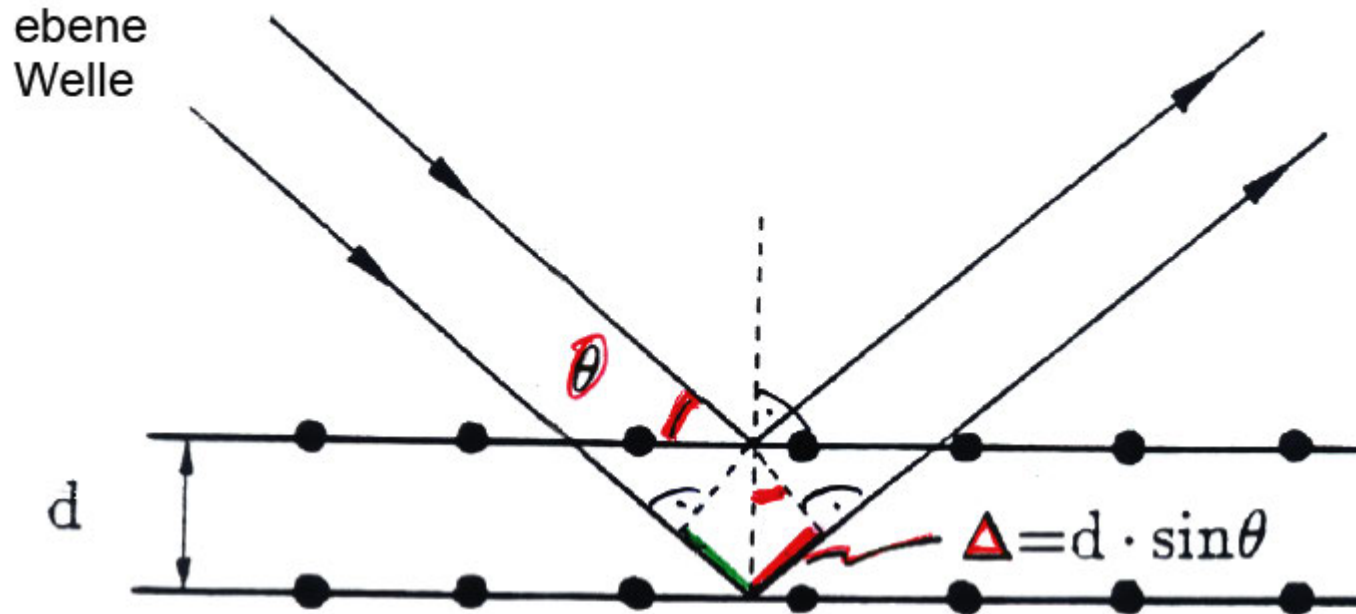
Bestimmung der Röntgenwellenlänge  
per Drehkristallmethode  
Ermöglichte Strukturanalyse  
vieler anorganischer Substanzen





W.L. und W.H. Bragg (1913)

spiegelnde teilweise Reflektion an "Netzebenen"



Konstruktive Interferenz dann, wenn:

$$2 d \sin (\Theta) = n \lambda$$

Basisgleichung der Röntgendiffraktometrie

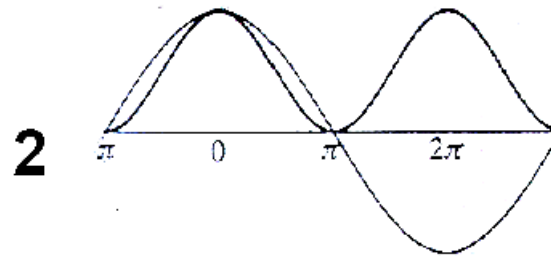
# Eindringtiefe

Röntgeneindringtiefe

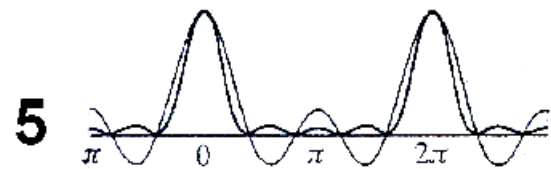
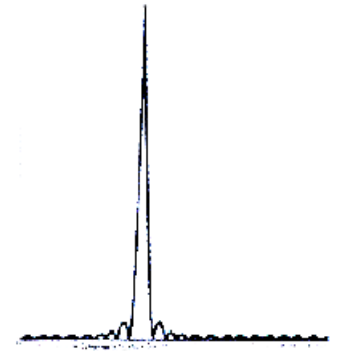
$10^3$ -  $10^5$  Lagen

Konsequenz:

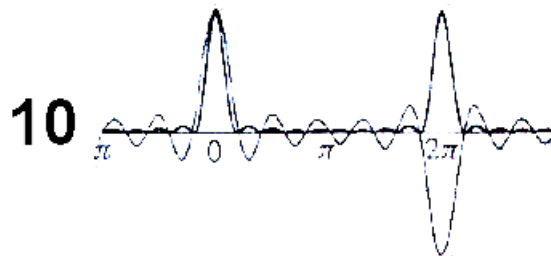
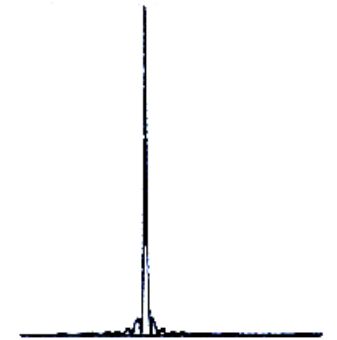
scharfe (!! ) Reflexe



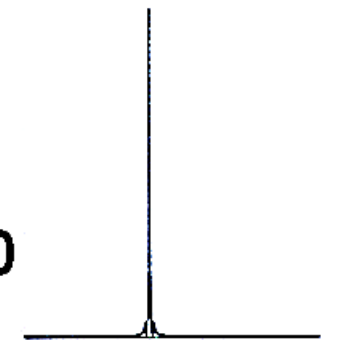
**20**



**50**



**100**





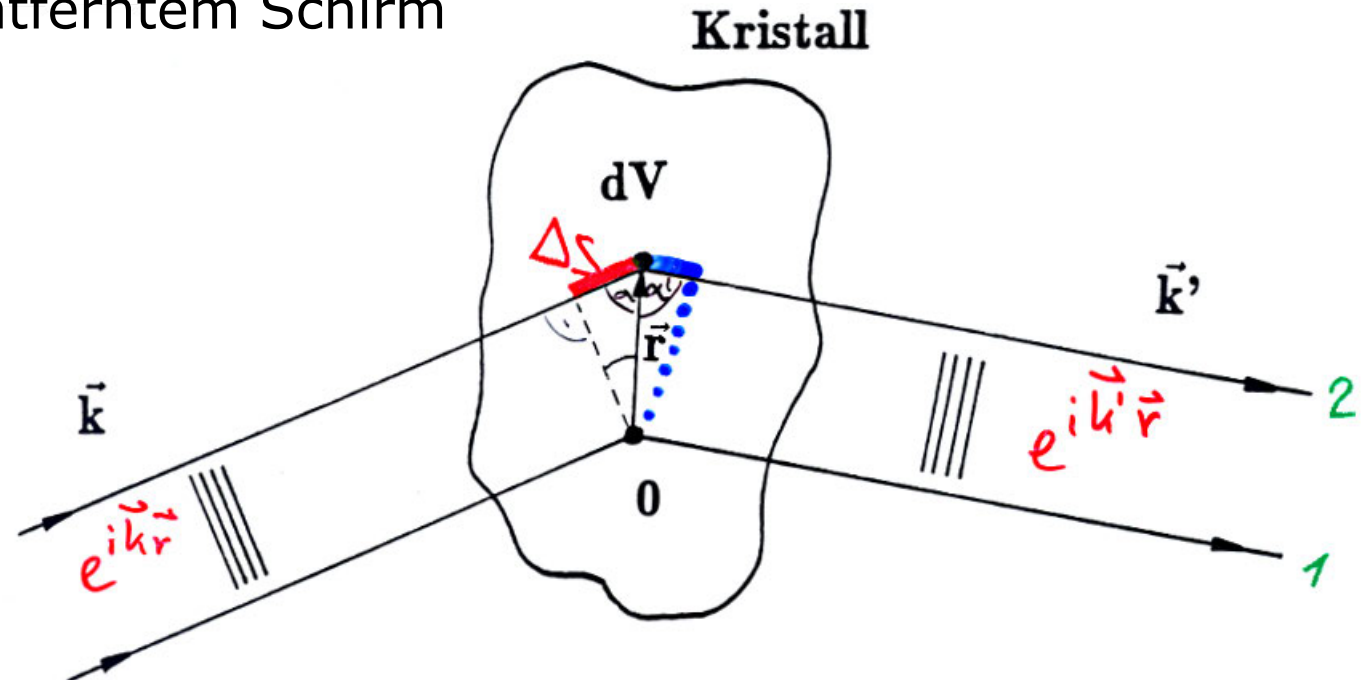
# Von-Laue Formulierung der Beugung

ebene Welle von weit entfernter Quelle

Ohne "Netzebenen"

Streuung an Volumenelementen des Kristalls

Interferenz auf weit entferntem Schirm



Gangunterschied links  $\Delta s = r \cos \alpha$

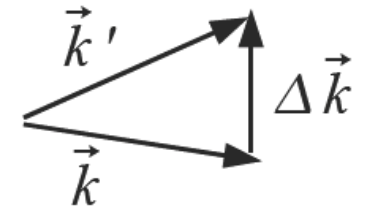
Phasenunterschied links  $\frac{2\pi}{\lambda} r \cos \alpha = \vec{k} \cdot \vec{r}$   
rechts  $-\vec{k}' \cdot \vec{r}$

Phasenunterschied zwischen Streuwelle 1 & 2:  $\exp(i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r})$

Streuamplitude vom ganzen Kristall:  $A = \int_{\text{Kristall}} dV \rho(\vec{r}) \exp(i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{r})$

Streudichte  $\rho$  erfüllt:  $\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{T})$

Also darstellbar als:  $\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G} \in \text{REL}} \rho_{\vec{G}} \exp(i \vec{G} \vec{r})$



Eingesetzt:  $A = \sum_{\vec{G} \in \text{REL}} \int dV \rho_{\vec{G}} \exp(i(\vec{G} - \Delta \vec{k})\vec{r})$        $\Delta \vec{k} := \vec{k}' - \vec{k}$

Nur  $\neq 0$  falls:  $\Delta \vec{k} = \vec{G}$

von Laue Gleichung

*Beugungsreflexe gerade dann,*

*wenn Streuvektor  $\Delta \mathbf{k}$  ein Vektor des reziproken Gitters ist*

# Ewald Konstruktion

## Energie- und "Impuls"erhaltung

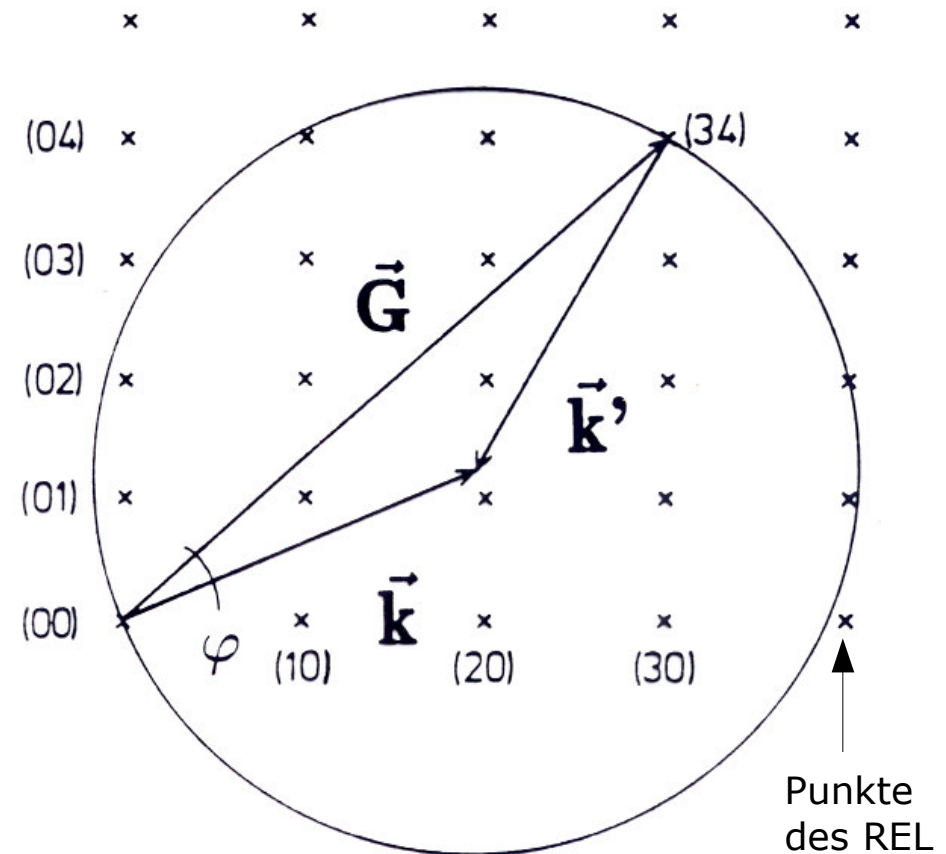
Zu erfüllen:  $\Delta \vec{k} = \vec{G}$

und:  $|k| = |k'|$

Zeichne Kugel mit Radius  $k$   
um die Spitze von  $\mathbf{k}$ !

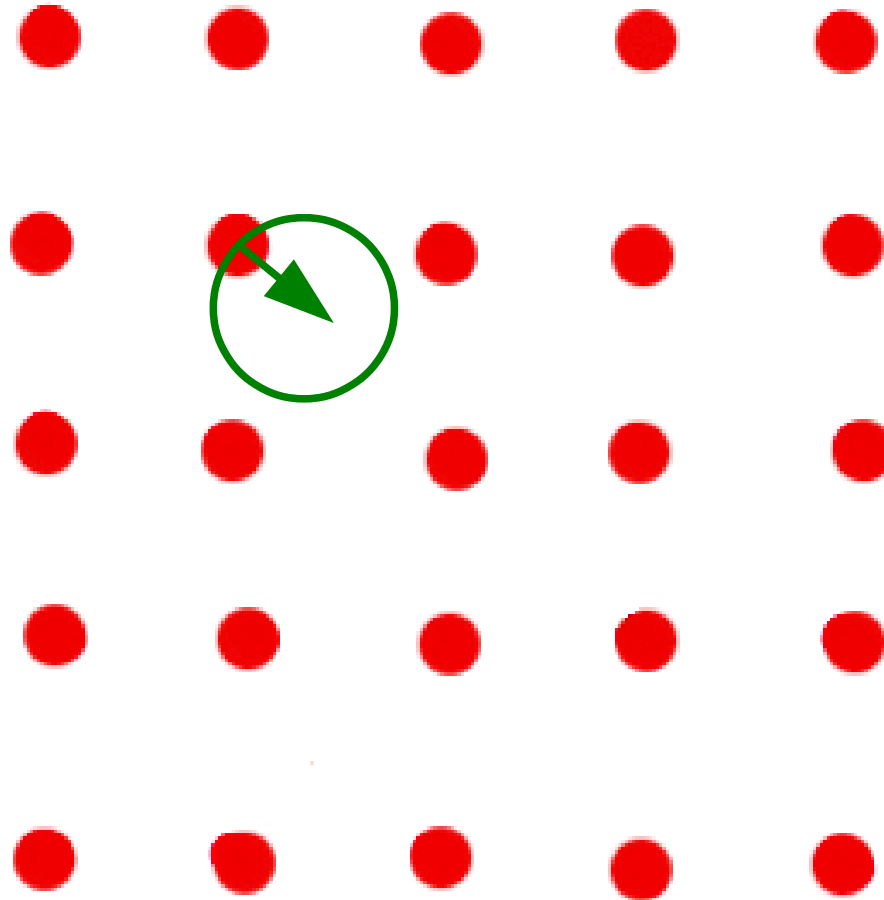
Falls ein  $\mathbf{G}_{hkl}$  auf Kugeloberfläche

liegt: Reflex  $A_{hkl}$

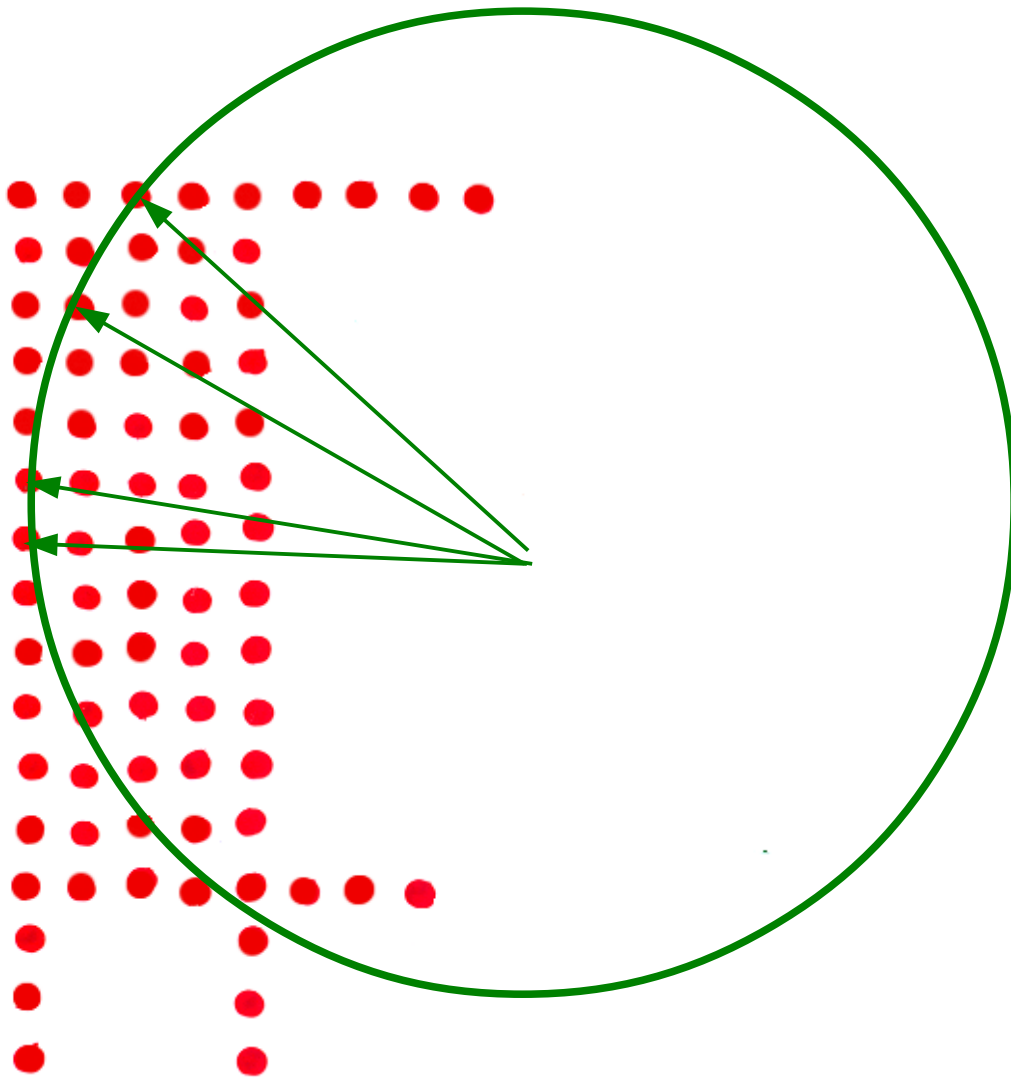


Falls  $\mathbf{k} < \mathbf{G}_{\min}$ : kein Reflex

entspricht:  $\lambda$  nicht zu groß  $n\lambda = 2d \sin \vartheta$



Falls Einheitszelle sehr groß (z. B. Proteine 10 - 100 nm):



- $G_{\min} \ll k$
- viele, engliegende Reflexe
- erfordert gute Kristalle für scharfe Reflexe
- plus gute Monochromasie
- plus hohe Strahlparallelität

# Umformulierung von Laue (mit Ziel $k'$ zu entfernen)

$$\Delta \vec{k} := \vec{k}' - \vec{k} \quad \Delta \vec{k} = \vec{G}$$

$$\Rightarrow \vec{k} - \vec{G} = \vec{k}' \quad \text{denn mit } \mathbf{G} \text{ ist auch } -\mathbf{G} \in \text{REL}$$

$$\Rightarrow (\vec{k} - \vec{G})^2 = (\vec{k}')^2$$

Nur elastische Streuung:  $|k'| = |k|$

$$\Rightarrow 2\vec{k}\vec{G} = |\vec{G}|^2$$



# Beziehung zur Bragg-Bedingung

$$2 \vec{k} \vec{G} = |\vec{G}|^2$$

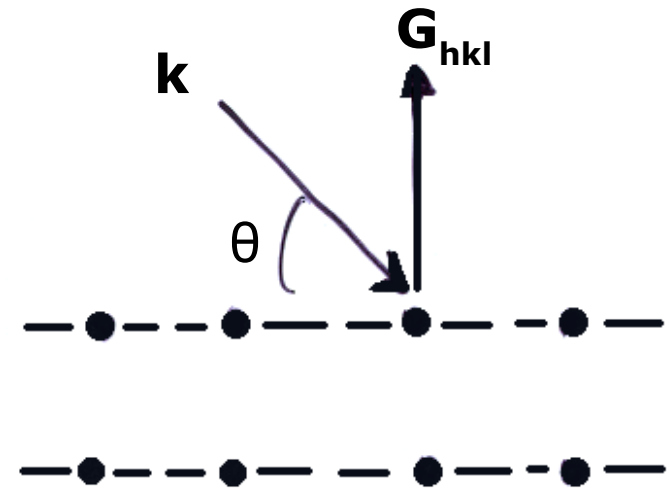
$$\text{Aus Übung: } d_{hkl} = \frac{2\pi}{|G_{hkl}|}$$

$$2 |k| \frac{\vec{k}}{|k|} \frac{\vec{G}}{|G|} = |G|$$

$$2 \underbrace{\frac{2\pi}{\lambda}}_{|k|} \underbrace{\sin \theta}_{\frac{\vec{k}}{|k|} \cdot \frac{\vec{G}}{|G|}} = \underbrace{\frac{2\pi}{d_{hkl}}}_{|G|}$$

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

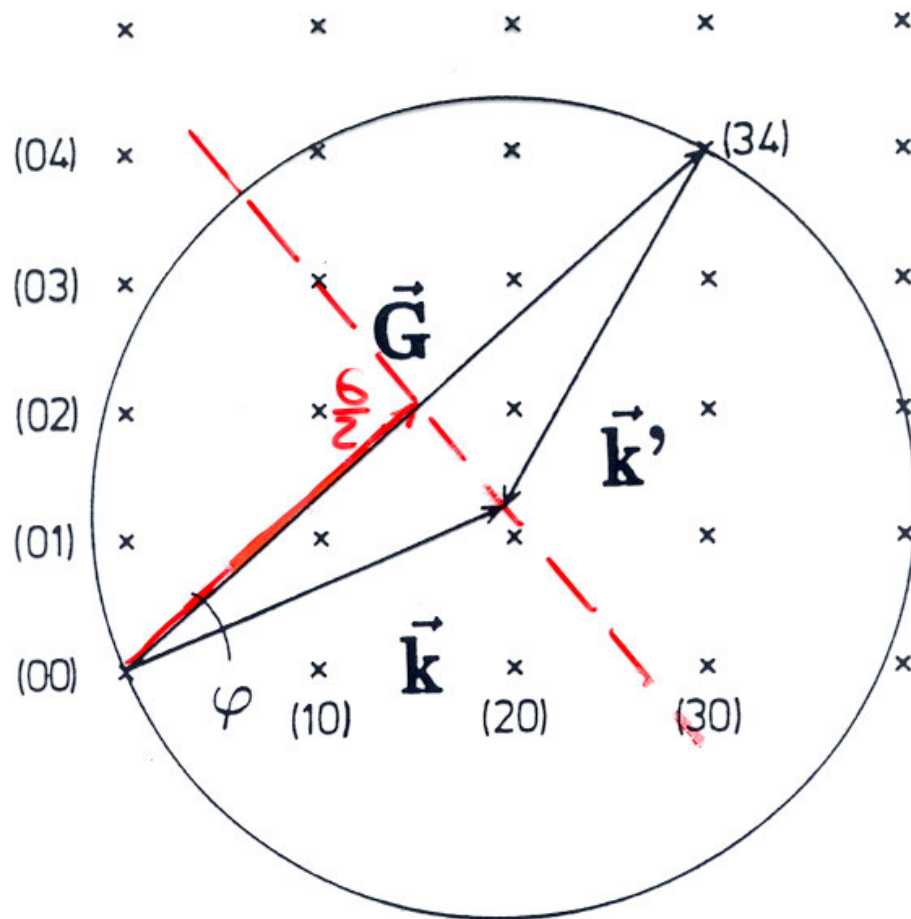
(2G, 3G, ... ergeben  $n$ )



# Erste Brillouinzone

Beugungsbedingung  $2 \vec{k} \cdot \vec{G} = |G|^2 \Rightarrow \vec{k} \cdot \frac{\vec{G}}{2} = \left| \frac{G}{2} \right|^2$

$$\Rightarrow \vec{k} \cdot \frac{\frac{\vec{G}}{2}}{\left| \frac{G}{2} \right|} = \left| \frac{G}{2} \right|$$



Projektion von  $\mathbf{k}$  auf Richtung  
von  $\mathbf{G}$  muss Länge  $G/2$  haben!

Ebenso für alle  $\mathbf{G}_{hkl}$

konstruktive Interferenz, wenn  $\mathbf{k}$   
auf Rand einer Mittelsenk-  
rechten (vgl. Konstruktion  
der Wigner-Seitz-Zelle)

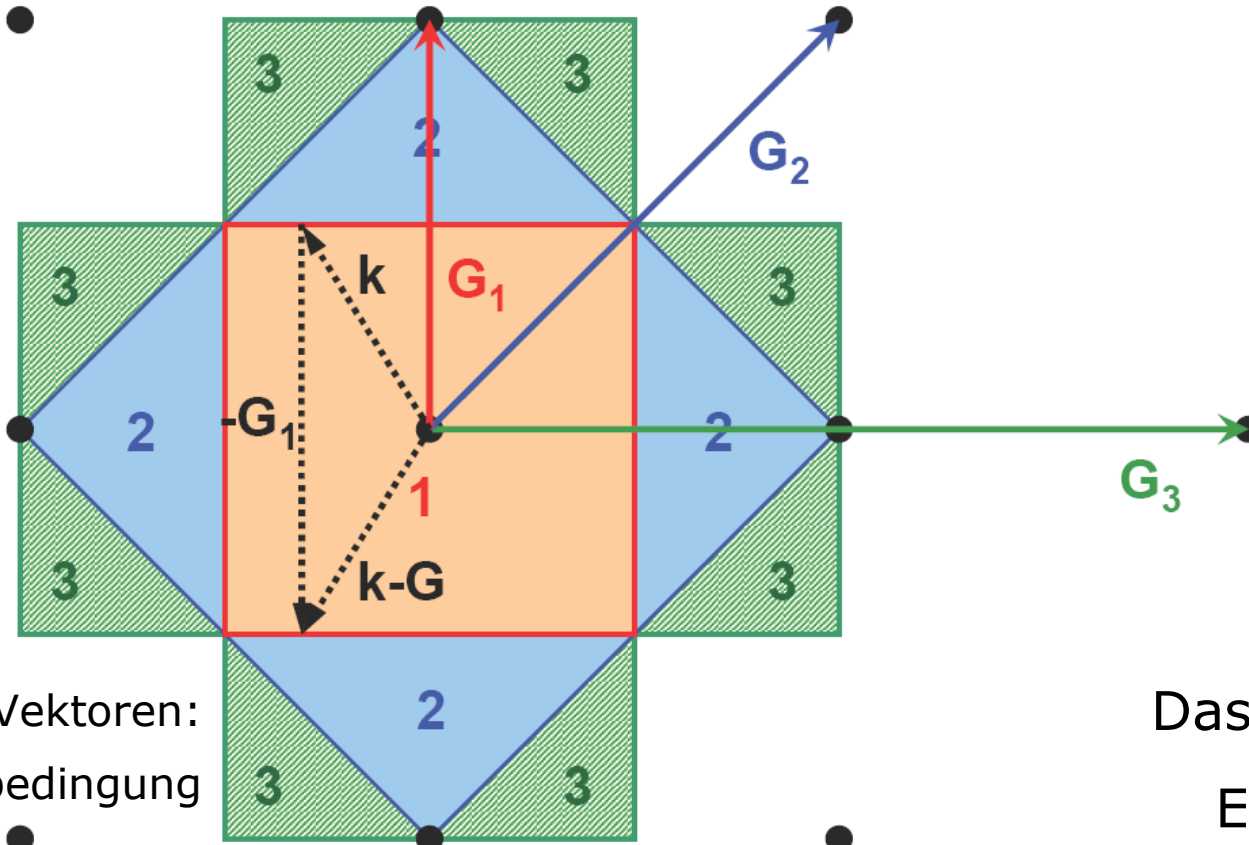
Ränder der Brillouinzone

# Bedeutung der Brillouinzone ?

Wellenvektoren auf BZ-Rändern erfüllen Beugungsbedingung

→ konstruktive Interferenz der Wellen mit  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}'$

→ stehende Röntgenwellen

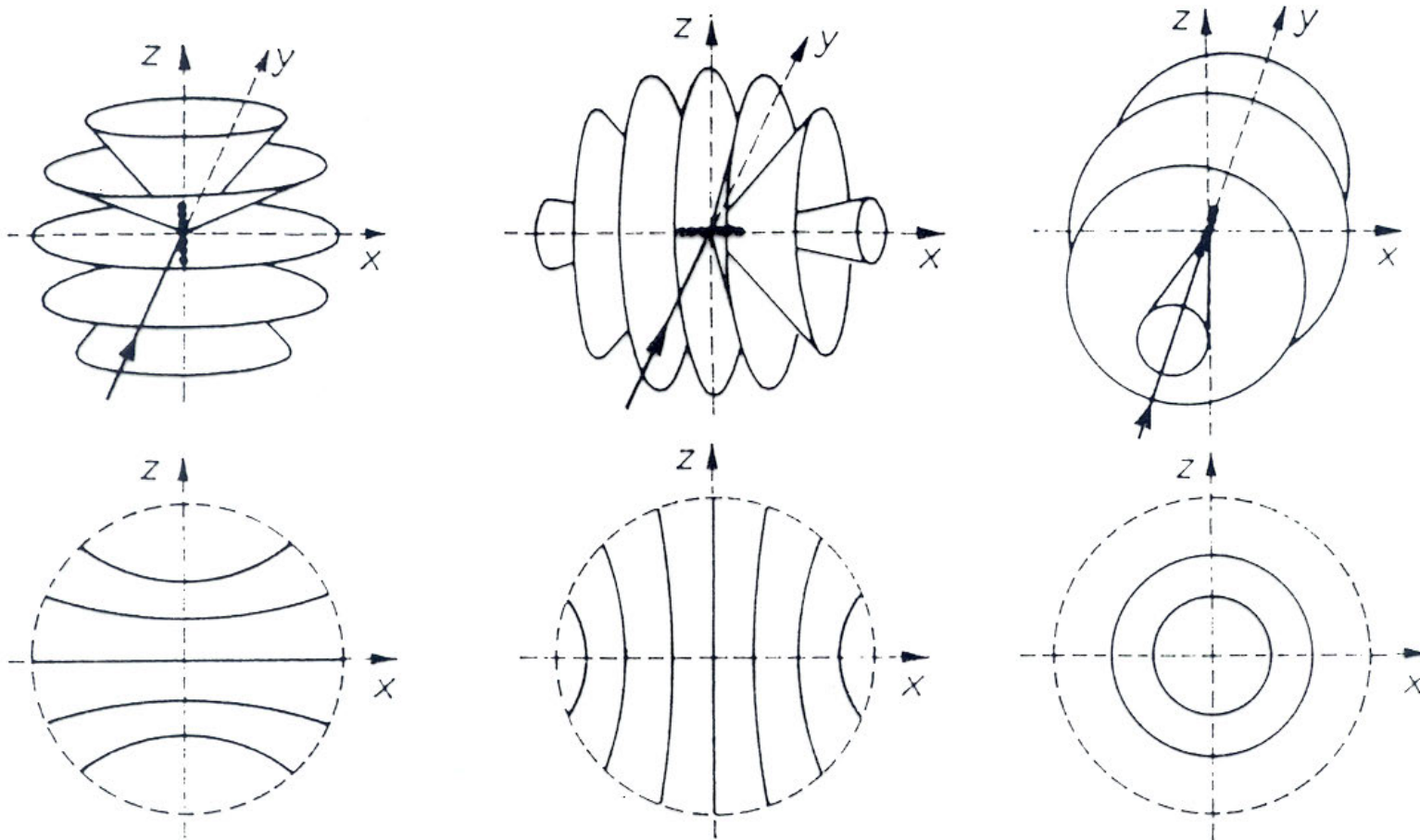


Gestrichelte Vektoren:  
Beugungsbedingung

Das gilt genauso für  
Elektronenwellen,  
elastische Wellen, etc.

# Wieviel Reflexe gibt es üblicherweise?

Vorüberlegung: Streuung an 1D-Kette



folglich: im Allgemeinen keine Reflexe ...

Nochmal, aber mathematischer...

$$\Delta \vec{k} = \vec{G}_{hkl} = h \vec{g}_1 + k \vec{g}_2 + l \vec{g}_3$$

multipliziere mit  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ . Nutze  $\vec{a}_i \vec{g}_j = 2\pi \delta_{ij}$

$$\Rightarrow \vec{a}_1 \Delta \vec{k} = 2\pi h \quad \vec{a}_2 \Delta \vec{k} = 2\pi k \quad \vec{a}_3 \Delta \vec{k} = 2\pi l$$

$$\sum \cos^2 \alpha = 1$$

**Vier** Bedingungen für die Richtungscosinus von  $\Delta \mathbf{k}$ :  
... überbestimmt.

# Messmethoden der Röntgenbeugung

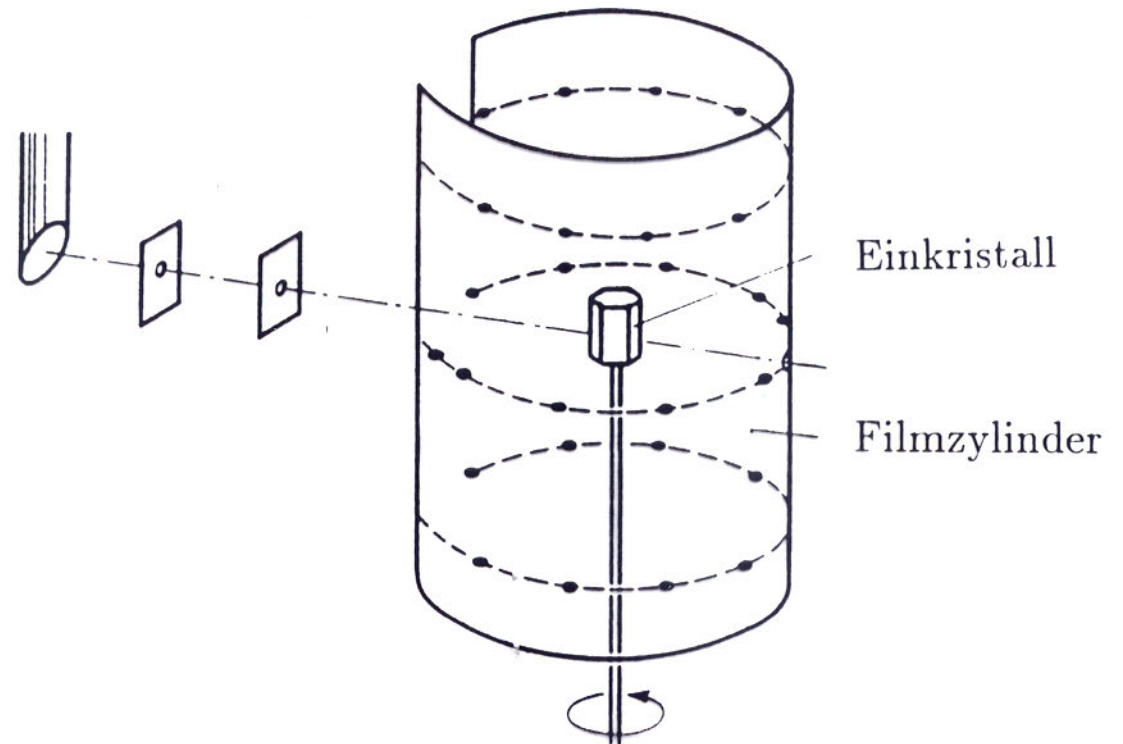
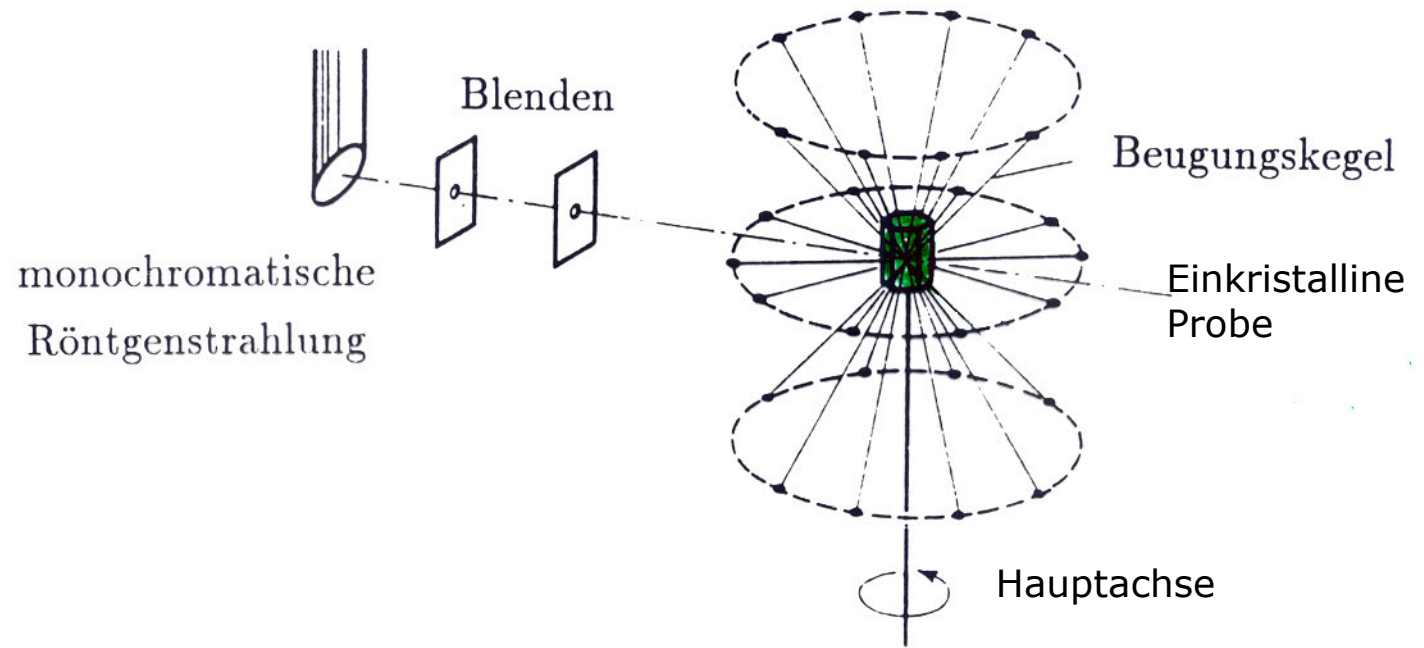
Für  $\Delta \vec{k} = \vec{G}$  existieren "im Allgemeinen" keine Lösungen.

Wie möglichst viele Reflexe sehen?

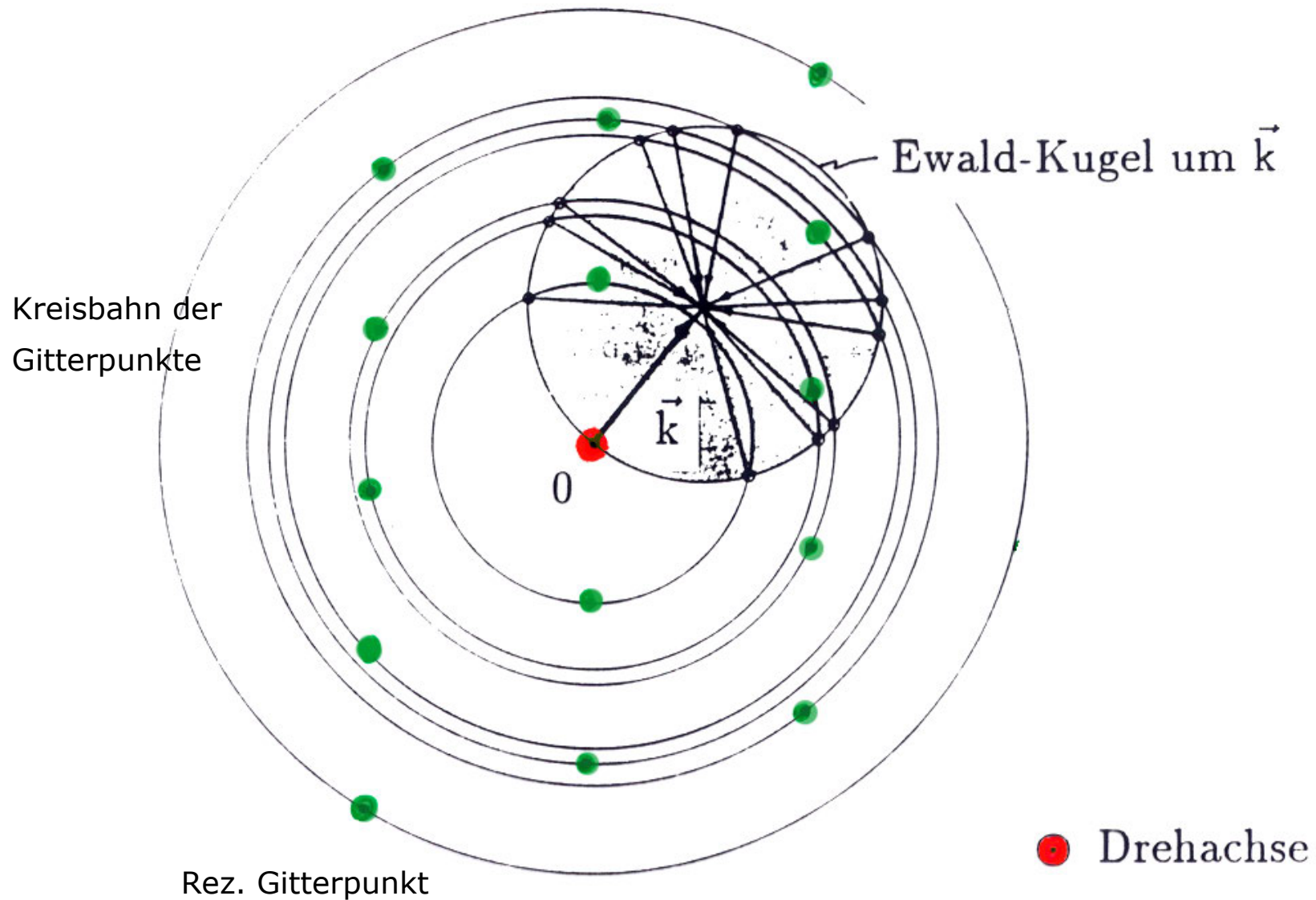
- $\lambda$ - Kontinuum                      Laue Methode
- festes  $\lambda$  ; Kristall drehen        Drehkristallmethode
- festes  $\lambda$  ; Kristall-Pulver        Debye-Scherrer methode



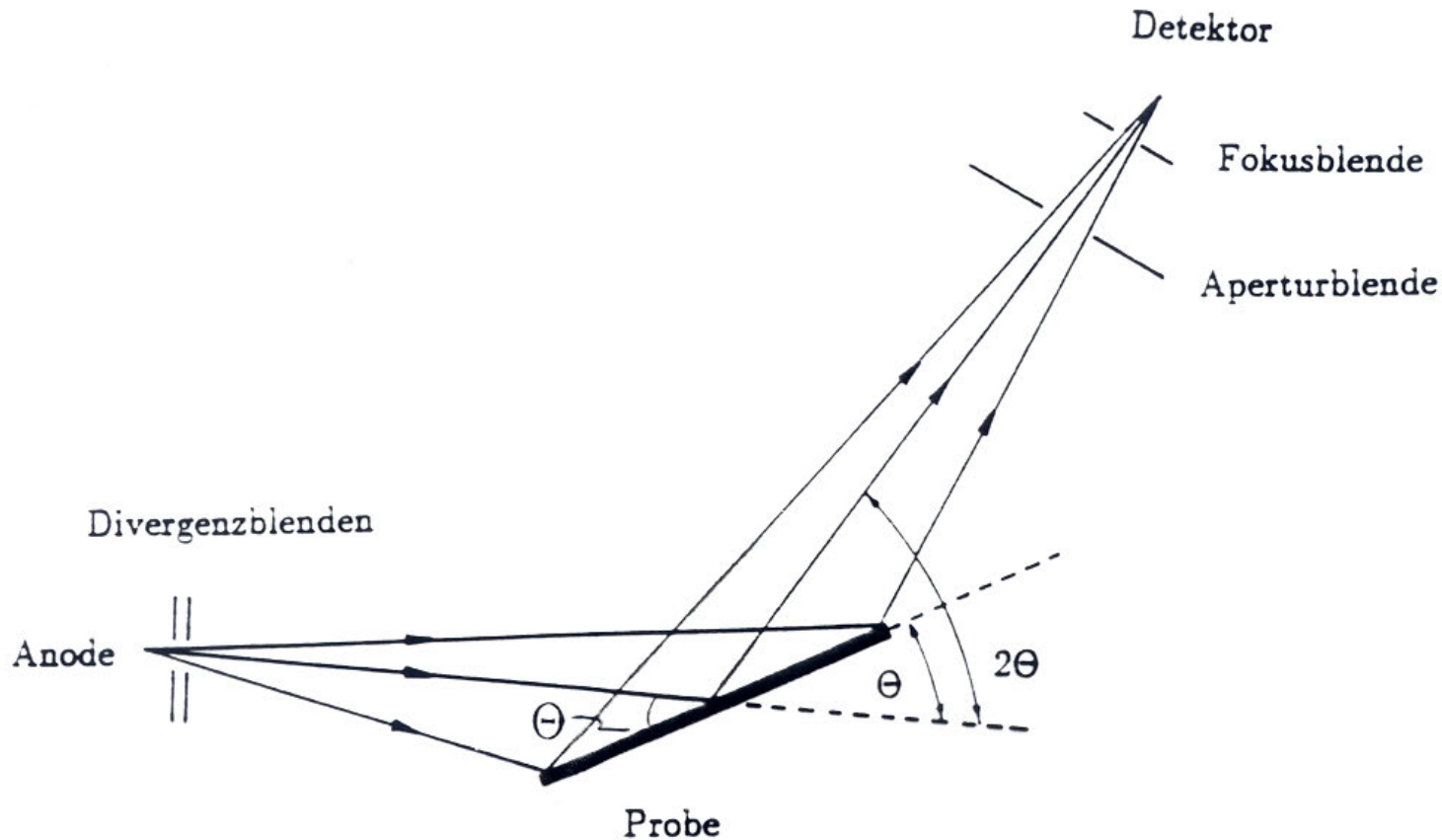
# Drehkristall- methode



# Drehkristall-Methode im k-Raum



# $\Theta - 2\Theta$ scan



Mit monochromatischer Röntgenquelle erhält man Diffraktogramm

Alternative Anwendung: bekannter Einkristall (z. B. Si) dient als Monochromator von Röntgenlicht aus einer Breitbandquelle

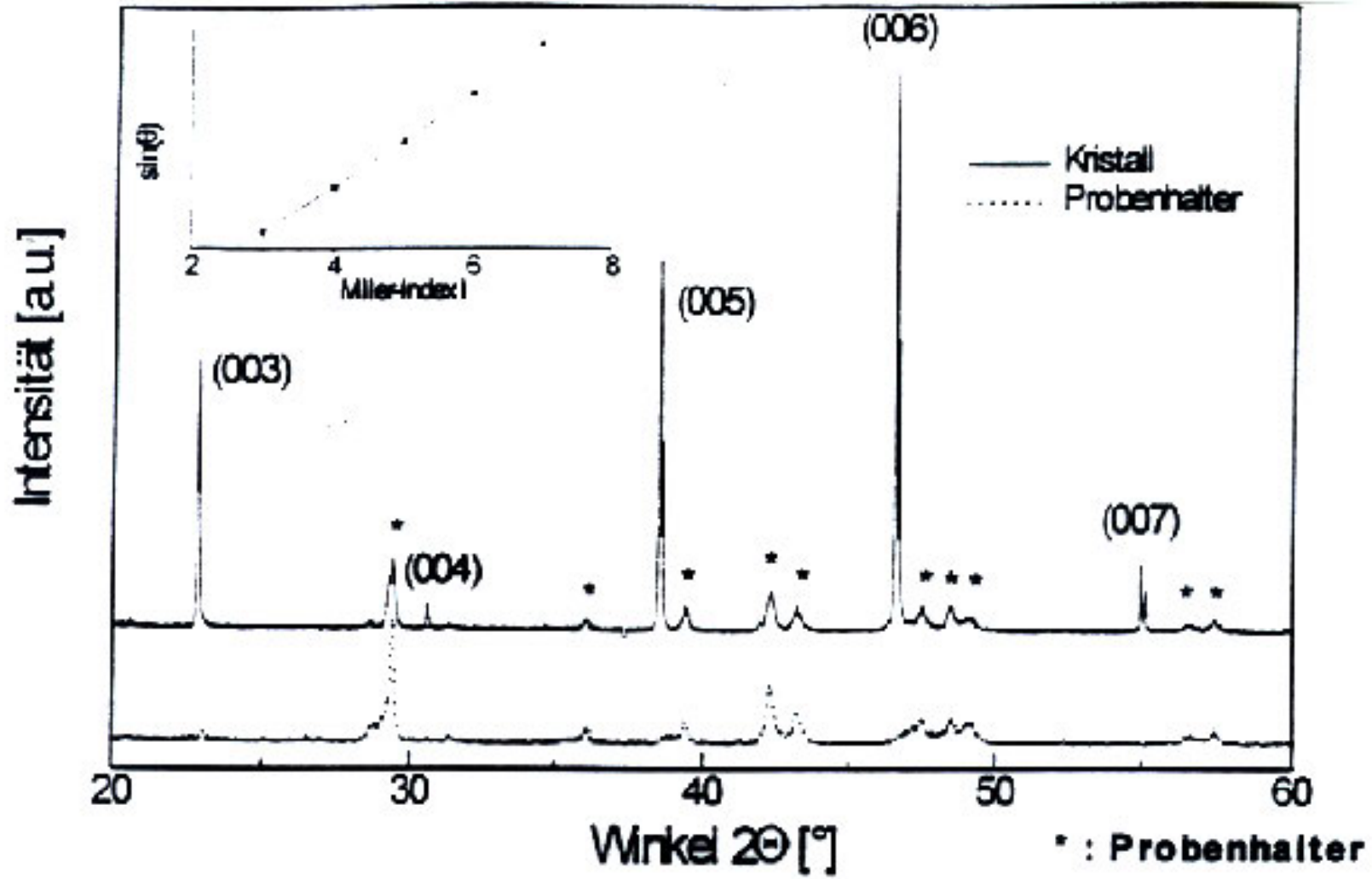


Abb. 3.6: Röntgenspektrum eines YBCO (24% Pr / Y) - Einkristalls. Unten und \* : Reflexe des Probenhalters. Im Inset ist  $\sin(\theta)$  gegenüber dem Miller-Index  $l$  zur Bestimmung des  $c$ -Achsen-Parameters aufgetragen.

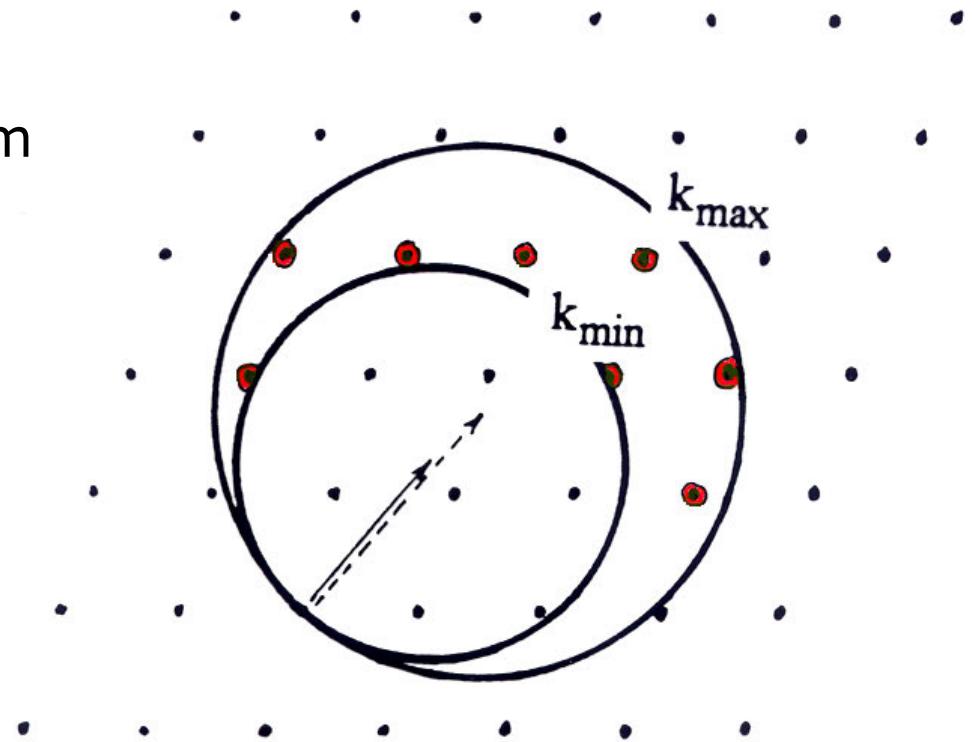
# Laue – Methode

Bremsstrahlung: Röntgenkontinuum

$$20 \text{ pm} < \lambda < 200 \text{ pm}$$

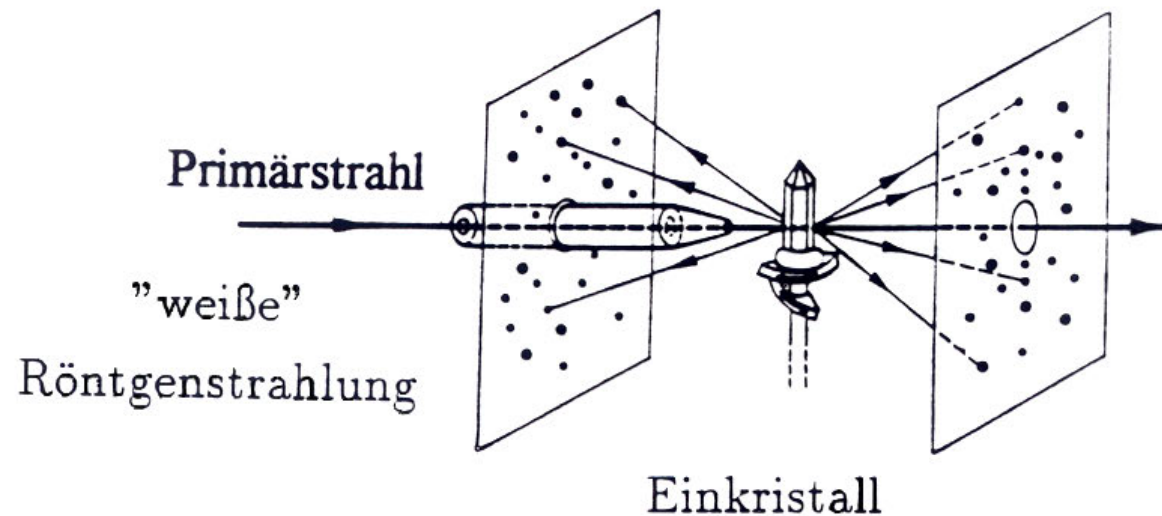
$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU}$$

$$k_{\max} = \frac{2\pi}{\lambda_{\min}}$$



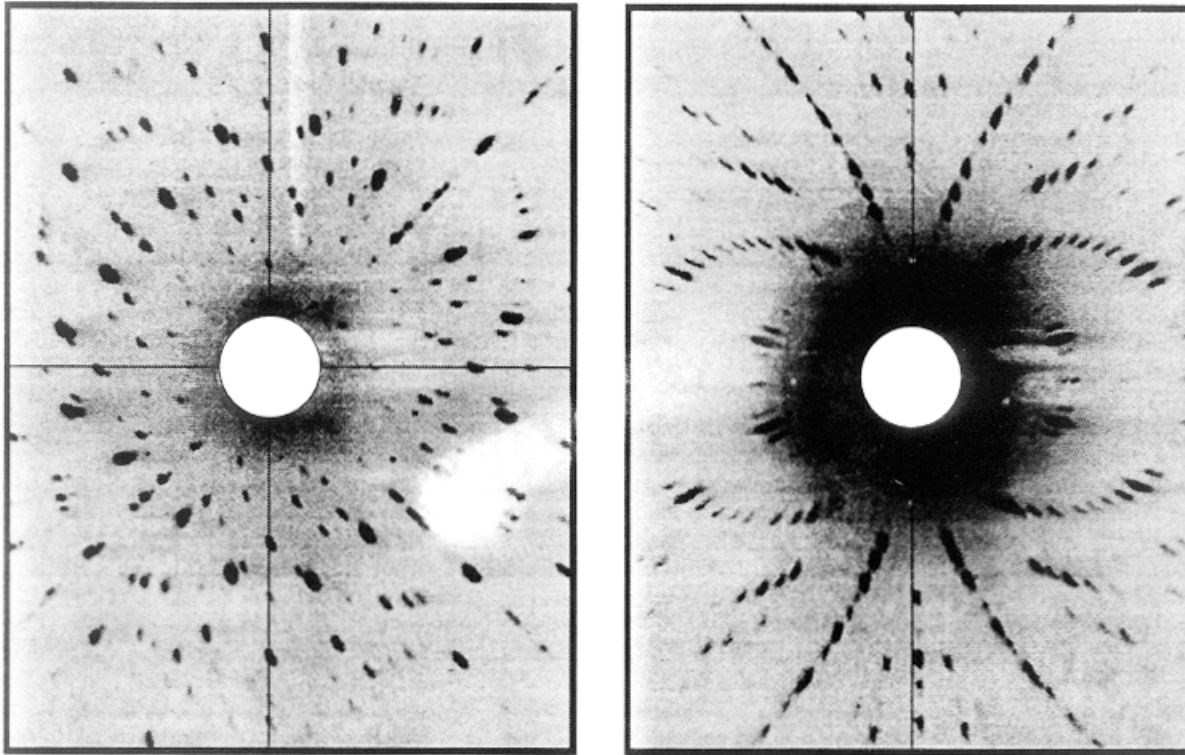
Film (Reflexion)

Film (Transmission)

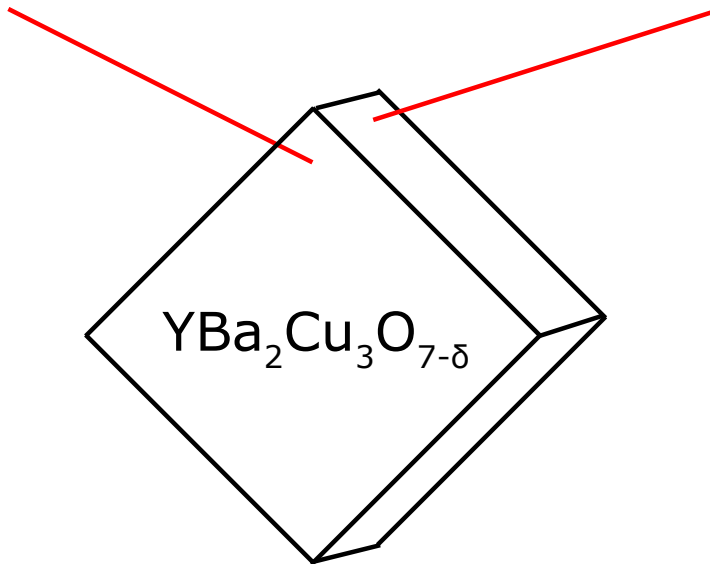




# Laueverfahren: Beispieldatensätze



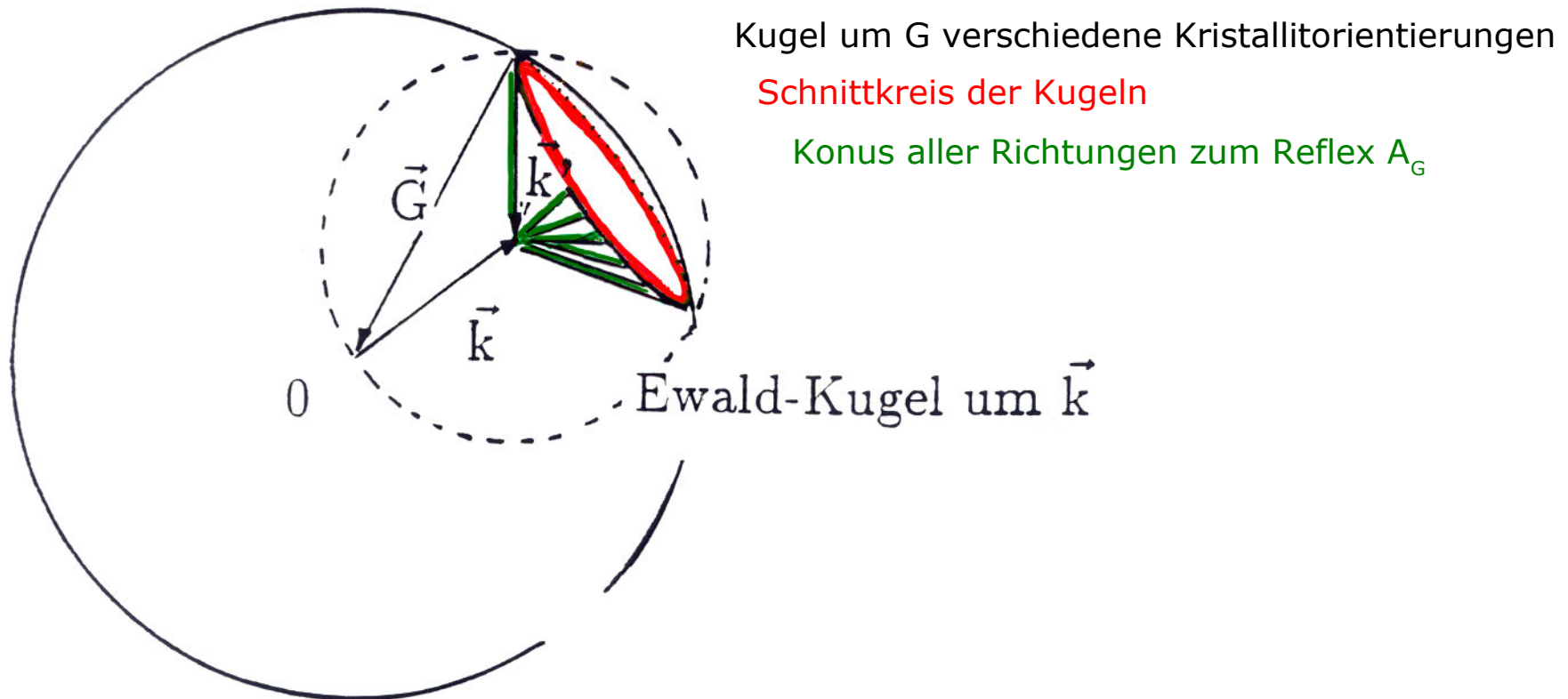
- Transmission, Cu-  $K_\alpha$
- 4 / 2-zählige Symmetrie
- tetragonales System  
(Quaderförmige EZ,  
primitiv oder zentriert)



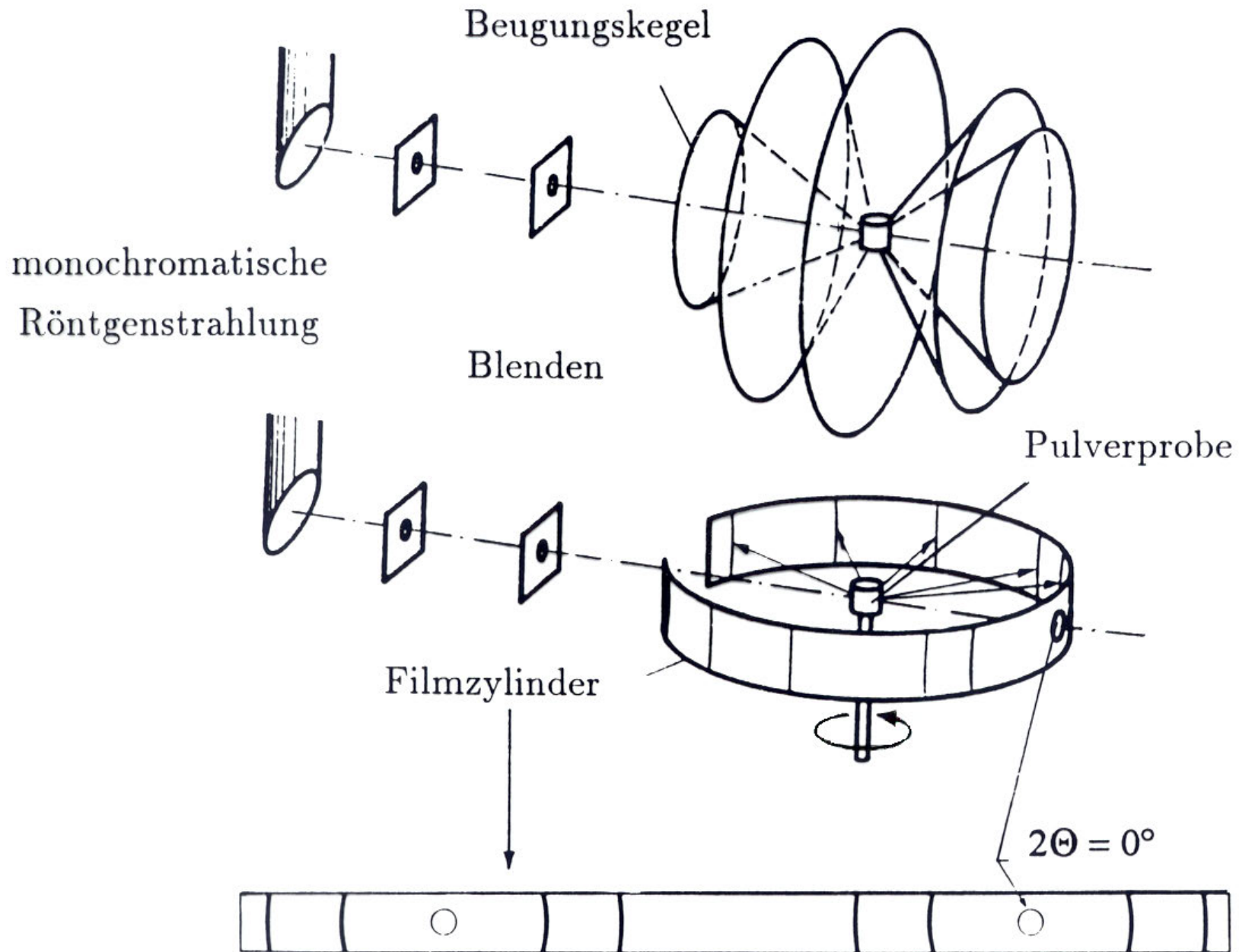


# Debye Scherrer Methode

- Pulverproben - alle Orientierungen vorhanden
- mit Vorinformationen (z. B. Kristallsystem): Messung von  $a$ ,  $b$ ,  $c$
- Idee: Debye-Scherrer wie Drehkristall, wobei die Drehachse jede beliebige Orientierung annimmt
- d.h. aus Kreisen werden Kugeln



# Debye Scherrer Methode



# Beugung am Gitter mit Basis - Idee

- Gitter bestimmt, wann Interferenz von Gitterpunkten auftritt
- Gitter ist Fiktion – letztlich streuen Atome/Elektronen
- Deshalb: Streuwellen von den verschiedenen Atomen der Basis
- Interferenz
- Verstärkung oder Auslöschung von Reflexen
  
- Also: Reflexintensitäten nutzen, um Basis zu vermessen

# Beugung am Gitter mit Basis - Formalismus

Amplitude des Reflexes  $A_{\vec{G}} = \int_{\text{Kristall}} dV \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\vec{r}}$

**G**

Kinematische Näherung (ok für Röntgen - nicht für  $e^-$ )

Kristall mit N identischen Zellen:  $A_{\vec{G}} = N \int_{\text{Zelle}} dV \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\vec{r}} =: N S_{\vec{G}}$

Strukturfaktor

kann komplex sein;  
gemessen wird Intensität

Basis besteht aus Atomen j:  $\rho(\vec{r}) = \sum_j \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$

$$\begin{aligned} \Rightarrow S_G &= \sum_j \int dV \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{-i\vec{G}\vec{r}} \\ &= \sum_j e^{-i\vec{G}\vec{r}_j} \int dV \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{-i\vec{G}(\vec{r} - \vec{r}_j)} \\ &= \sum_j f_j \exp(-i\vec{G}\vec{r}_j) \end{aligned}$$

Atomarer Formfaktor f

# Beispiel zum Strukturfaktor

$$S_G = \sum_j f_j \exp(-i \vec{G} \vec{r}_j)$$

$$\vec{G} = h \vec{b}_1 + k \vec{b}_2 + l \vec{b}_3 \quad \vec{r}_j = x_j \vec{a}_1 + y_j \vec{a}_2 + z_j \vec{a}_3$$

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

Natrium:

bcc, 2 gleiche Atome in Basis an  $(0, 0, 0)$  und  $(1/2, 1/2, 1/2)$

$$\Rightarrow S = f_{Na} \left( 1 + \exp(-i\pi(h+k+l)) \right)$$

$$S = 0 \quad \text{für } (h+k+l) \text{ ungerade}$$

$$S = 2 f_{Na} \quad \text{für } (h+k+l) \text{ gerade}$$

Sichtbar z. B.  $(200)$   $(222)$ , nicht aber  $(100)$   $(111)$ .

*Unterschiedliche Bravaisgitter des gleichen Kristallsystems unterscheidbar*

# NaCl Struktur

$$R_0 = (0,0,0) \quad R_1 = \frac{a}{2} (1,1,1)$$

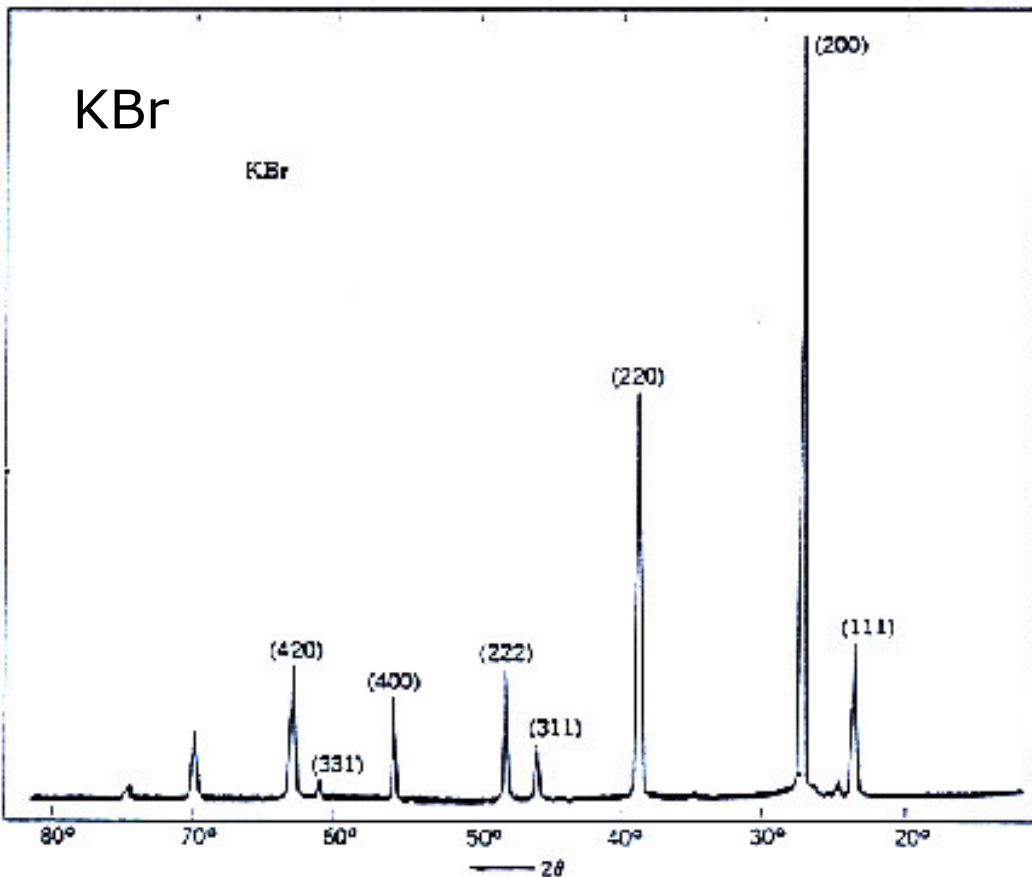
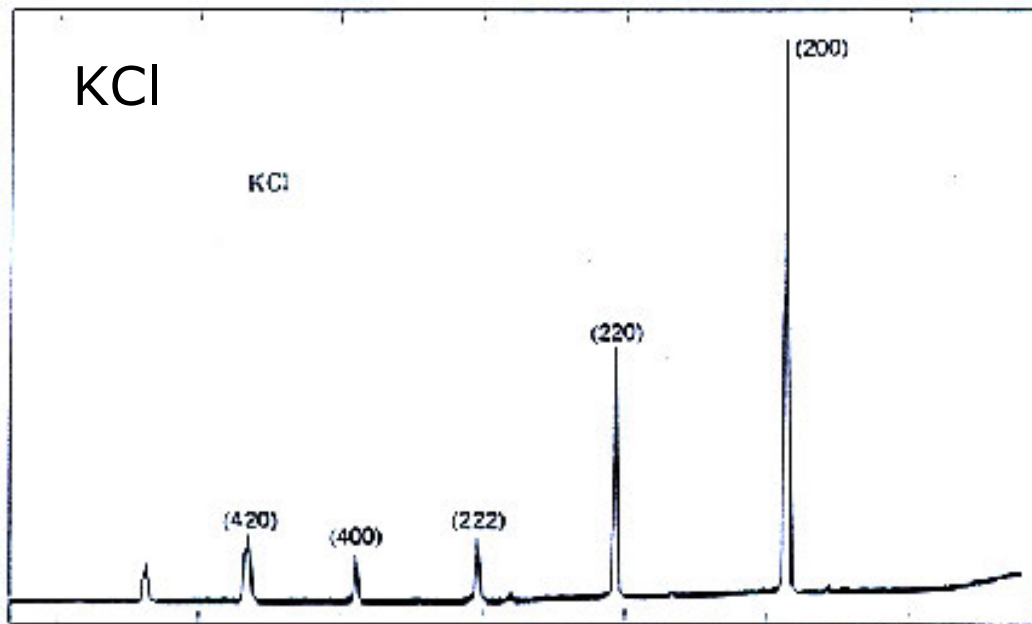
$$F = f_1 + f_2 \exp(i\pi(g_1 + g_2 + g_3))$$

Falls  $f_1 = f_2 = f$ :

$$F = f \cdot \left\{ \begin{array}{l} 2; \sum g_i = 2m \\ 0; \sum g_i = 2m+1 \end{array} \right\}$$

$$Z(K) = 19, \quad Z(Cl) = 17$$

$$n_e(K^+) = 18, \quad n_e(Cl^-) = 18$$



Vergleich der Röntgenreflexionen an KCl- und KBr-Pulver. In KCl ist die Elektronenzahl im  $K^+$ - und im  $Cl^-$ -Ion gleich. Die Streuamplituden  $f(K^+)$  und  $f(Cl^-)$  sind deshalb fast identisch, so daß der Kristall für Röntgenstrahlen wie ein einatomiges, einfach kubisches Gitter mit der Gitterkonstanten  $a/2$  aussieht. Bei den Reflexen erscheinen nur die geradzahigen Indizes, wenn sie auf ein kubisches Gitter mit der Gitterkonstanten  $a$  bezogen werden. Im KBr sind die Formfaktoren von  $K^+$  und  $Br^-$  sehr verschieden, so daß alle Reflexe des fcc-Gitters auftreten. (Mit freundlicher Genehmigung von Robert van Nordstrand.)



# Atomic Form Factor

$$f_j \approx Z_j \quad \text{number of electrons}$$

$$f = \int_{atom} dV n(\vec{r}) \exp(i\vec{G}\vec{r})$$

$$\vec{G}\vec{r} = |G| |r| \cos \alpha \quad \text{and atom spherically symmetric}$$

$$f = 2\pi \int_0^\infty \int_{-1}^1 dr r^2 d(\cos \alpha) n(r) \exp(iGr \cos \alpha)$$

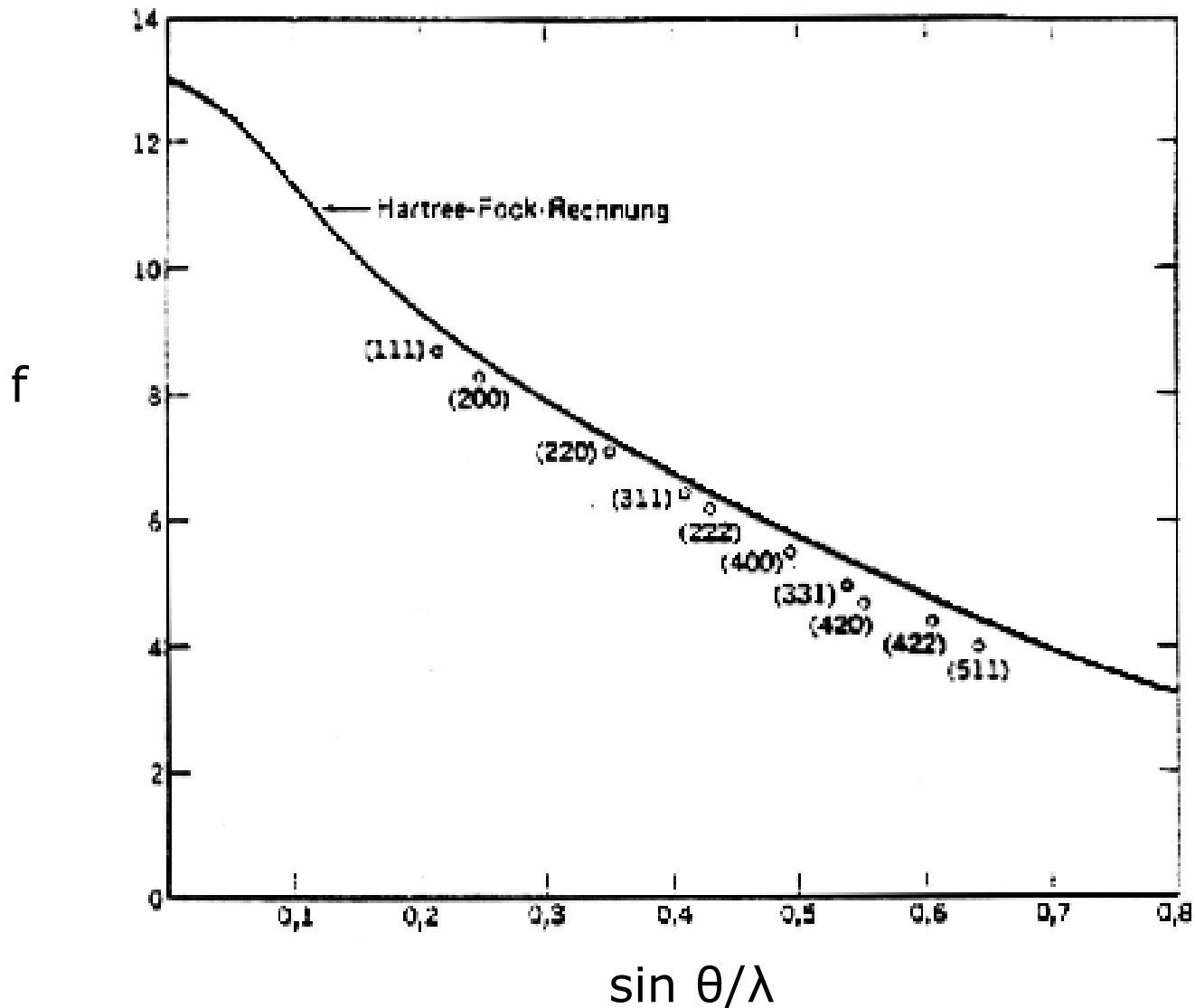
$$= 2\pi \int dr r^2 n(r) \frac{\exp(iGr) - \exp(-iGr)}{iGr}$$

$$= 4\pi \int dr r^2 n(r) \frac{\sin(Gr)}{Gr}$$

*decreases with increasing G*

Experimentell ermittelte, absolute, **atomare Streufaktoren** von Aluminum.  
Jeder beobachtete Reflex ist gekennzeichnet.

Wie für einen fcc-Kristall erwartet, werden keine Reflexe beobachtet, deren Indizes teils gerade und teils ungerade sind. Nach Batterman, Chipman & DeMarco.



# Exkurs: Kevin Cowtan's Book of Fourier

[www.ysbl.york.ac.uk/~cowtan/fourier/fourier.html](http://www.ysbl.york.ac.uk/~cowtan/fourier/fourier.html)

Complex numbers have amplitude & phase

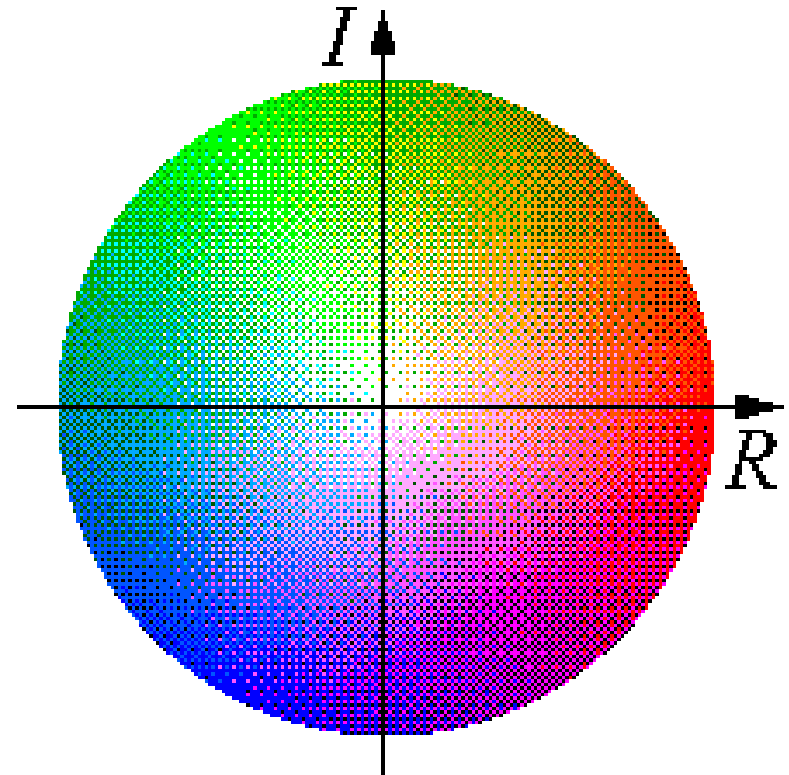
Colour scheme:

Amplitude by colour saturation and brightness

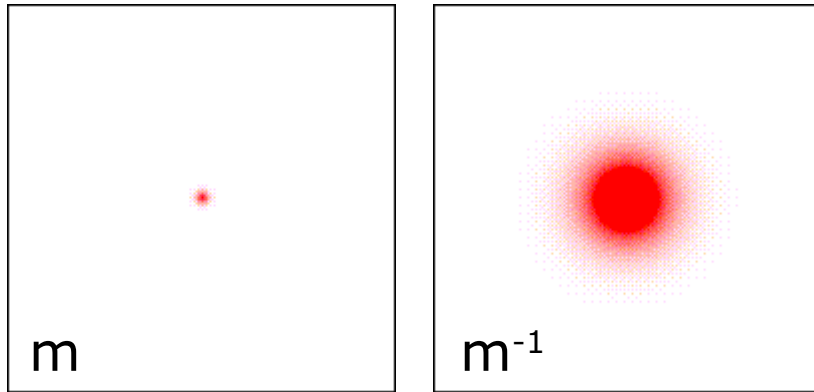
Phase by hue;  $0^\circ$  red,  $120^\circ$  green,  $240^\circ$  blue

Positive real numbers red, negative real numbers cyan

White represents zero magnitude

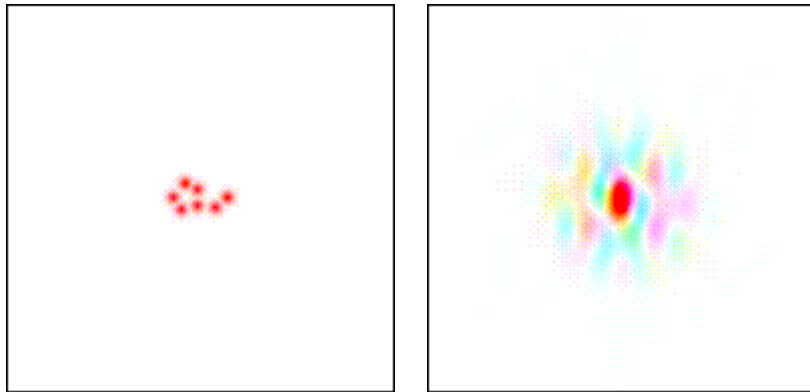


# An atom, and its Fourier Transform



Both circularly symmetric  
atom is sharp feature, transform  
is broad - reciprocal relationship

# A molecule, and its Fourier Transform



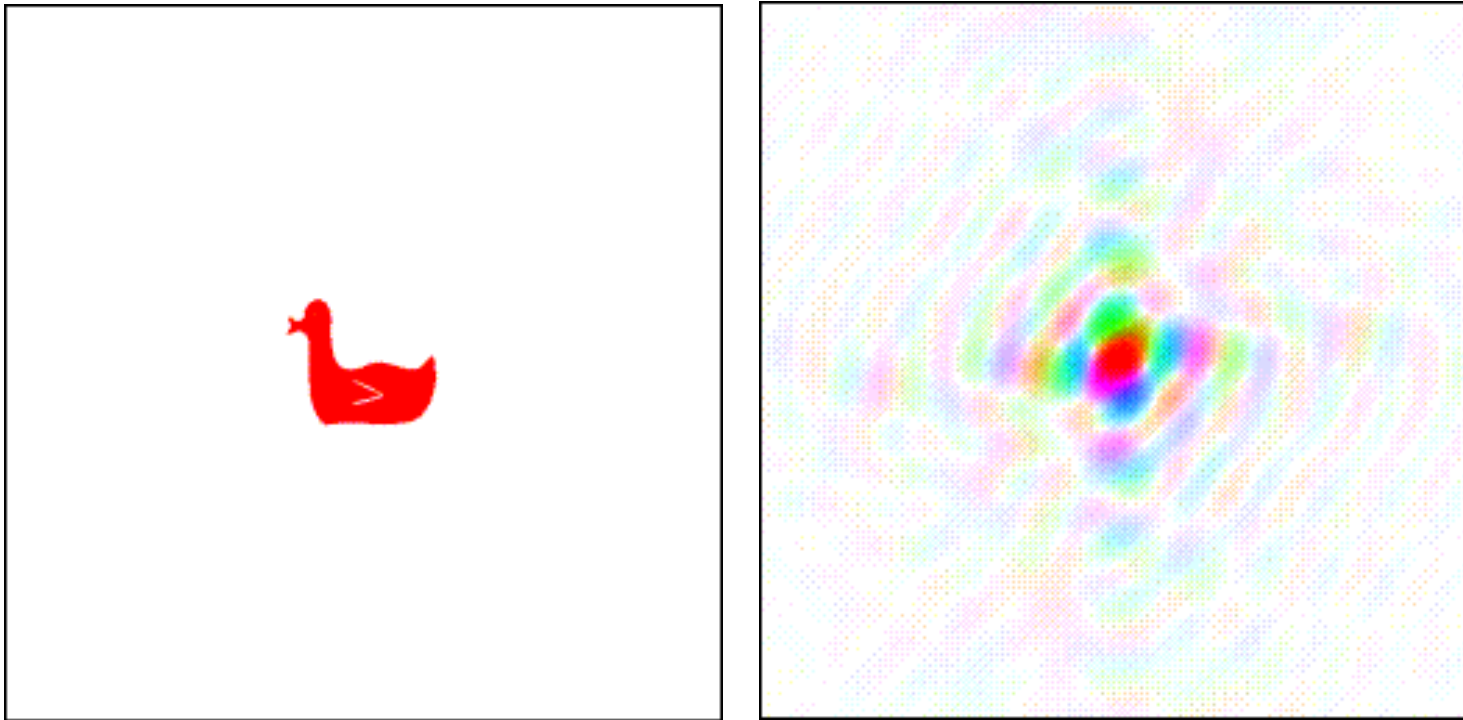
Molecule of seven atoms

Transform shows some detail, but overall shape  $\approx$  atomic transform

Molecule = convolution of point atom structure & atomic shape

Transform = product of point atom transform & atomic transform

# A duck, and its Fourier Transform:

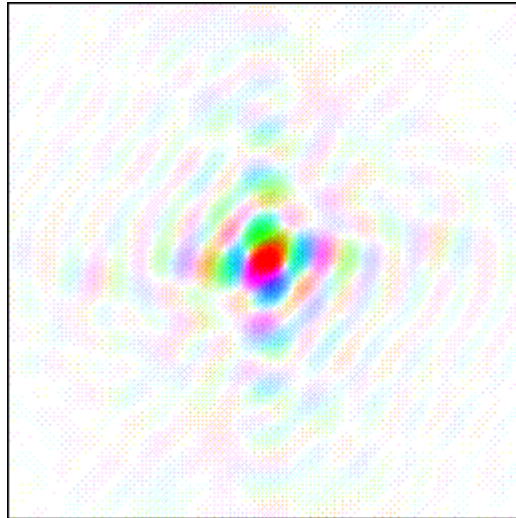
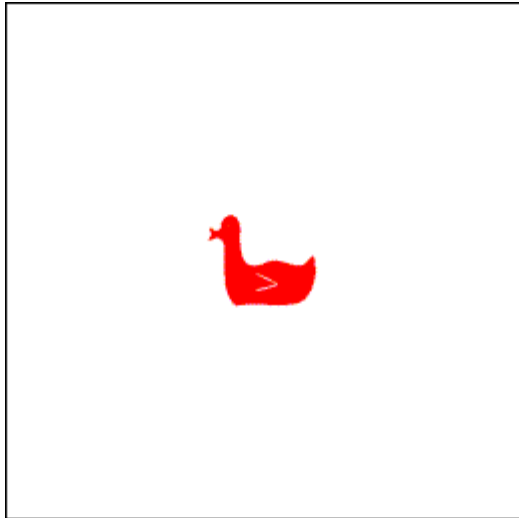


Crystallographic Interpretation:

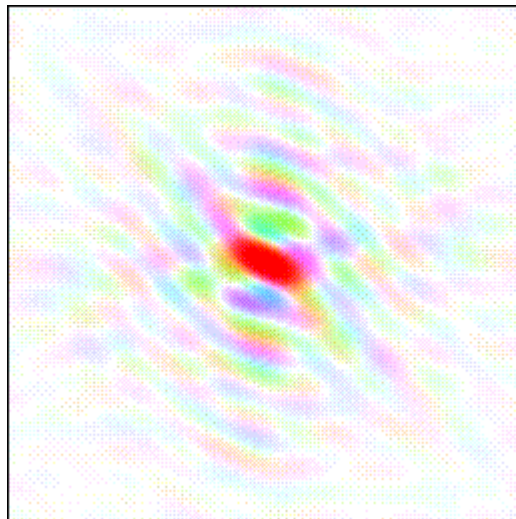
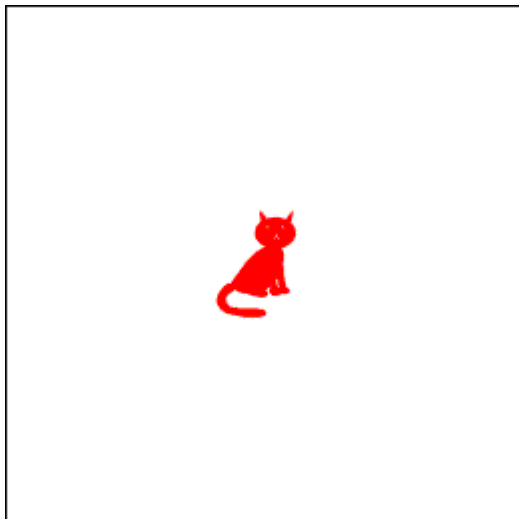
Real image gives rise to a Hermitian diffraction pattern

# Animal Magic

The Fourier Duck, and its Fourier transform:



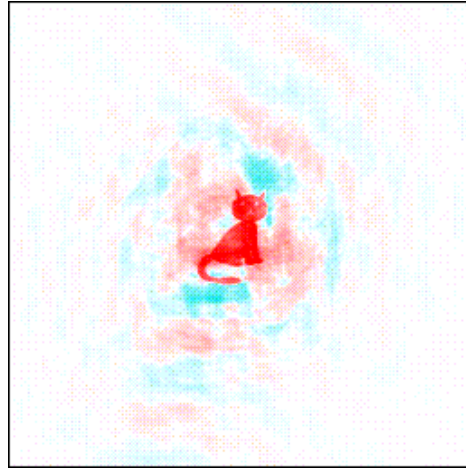
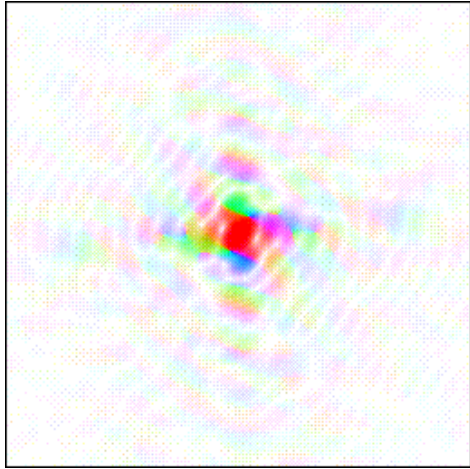
The Fourier Cat, and its Fourier transform:



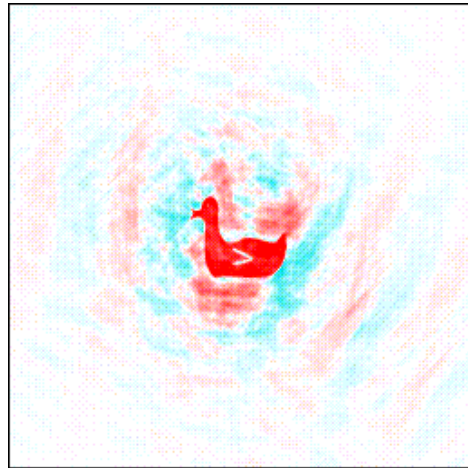
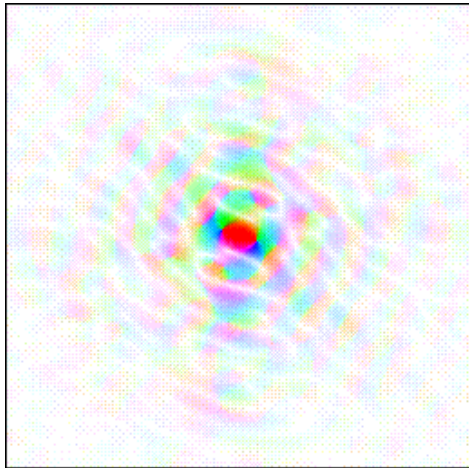
# Mix them up

Magnitudes from Duck transform with phases from Cat transform

(Brightness from duck & colours from cat)



Magnitudes from Cat transform & phases from Duck transform



Phase image is still visible,  
whereas magnitude image has gone.

Crystallographic Interpretation:

X-ray detection uses diffraction  
magnitudes only.

Unfortunately phases contain the bulk  
of the structural information.

... that is why crystallography is difficult.