



UNIVERSITÄT ROSTOCK

**Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät**

**Institut für Chemie**

**Abteilung Anorganische Chemie/Festkörperchemie**

**Prof. Dr. Martin Köckerling**

**Vorlesung**

**Anorganische Chemie III - Festkörperchemie**



## Wiederholung der letzten Vorlesungsstunde

Anorganische Strukturen III: Cadmiumiodid  $\text{CdI}_2$ , Rutil  $\text{TiO}_2$ , Rheniumtrioxid,  $\text{ReO}_3$ , Perowskit,  $\text{CaTiO}_3$ , Spinell  $\text{MgAl}_2\text{O}_3$

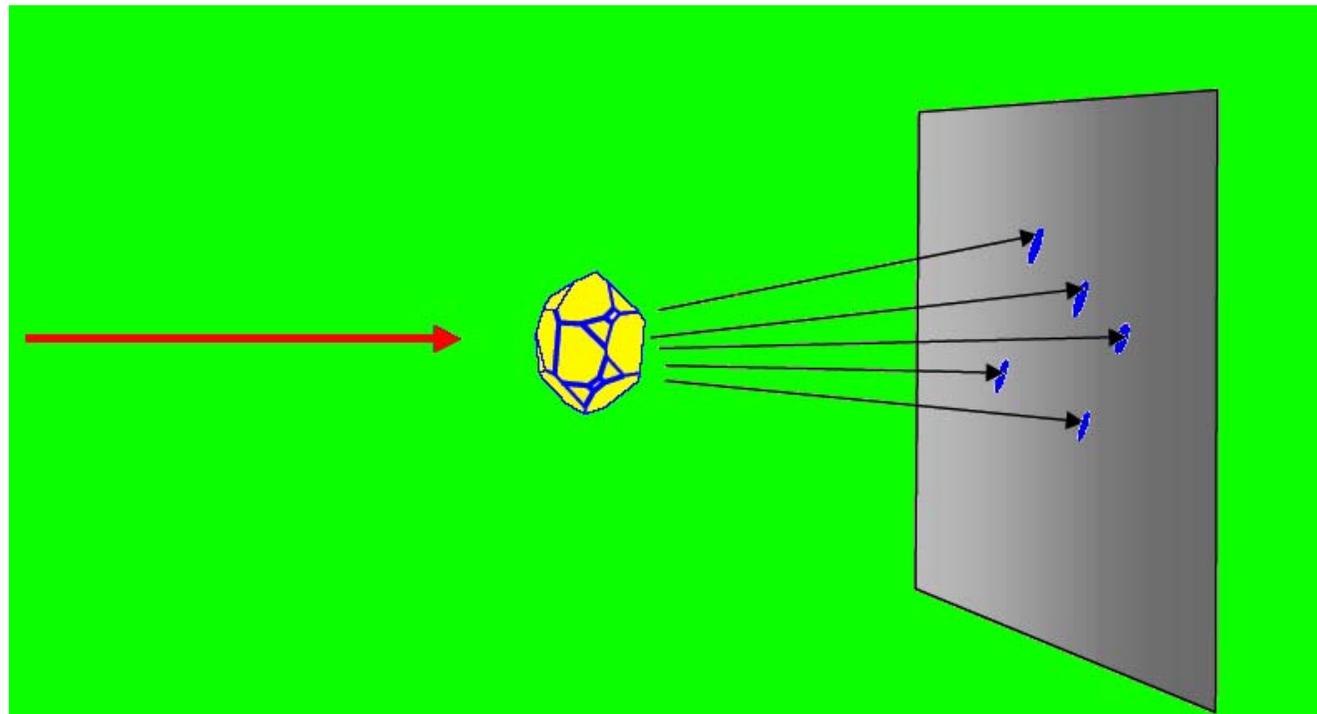
**Thema heute: Röntgenstrukturanalytik**



## Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

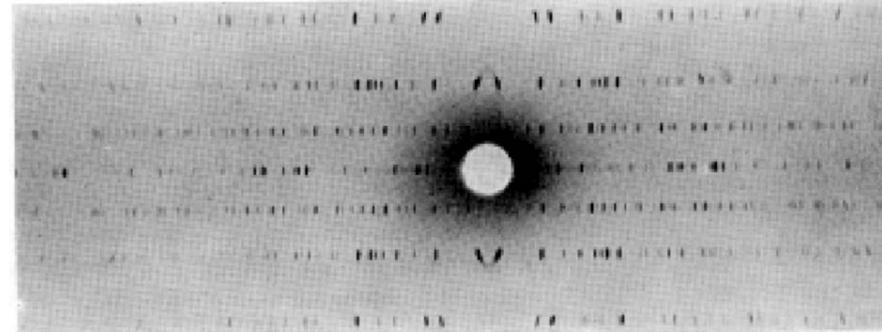
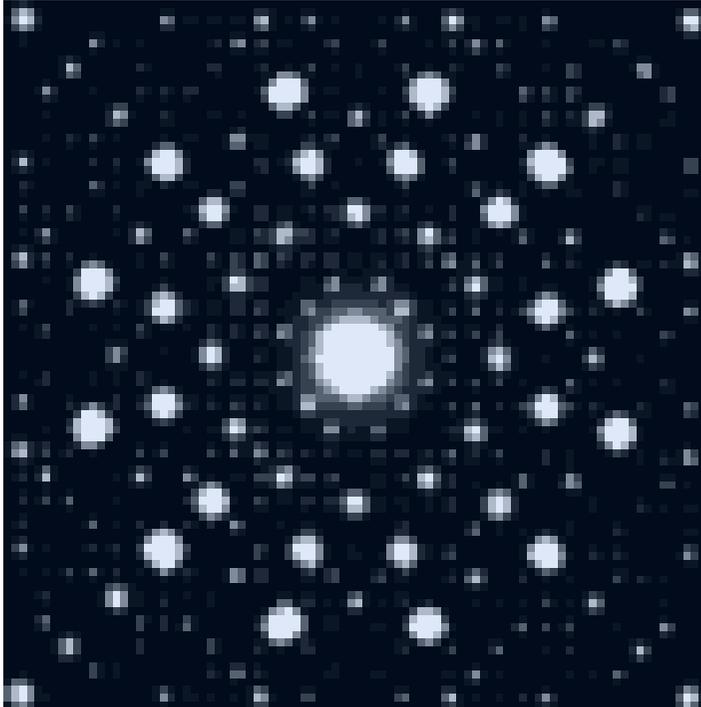
Bestimmung der Struktur einer festen, kristallinen Verbindung.

Das Experiment: Röntgenstrahlung trifft kristalline Substanz:





## Das Experiment: Röntgenstrahlung trifft kristalline Substanz



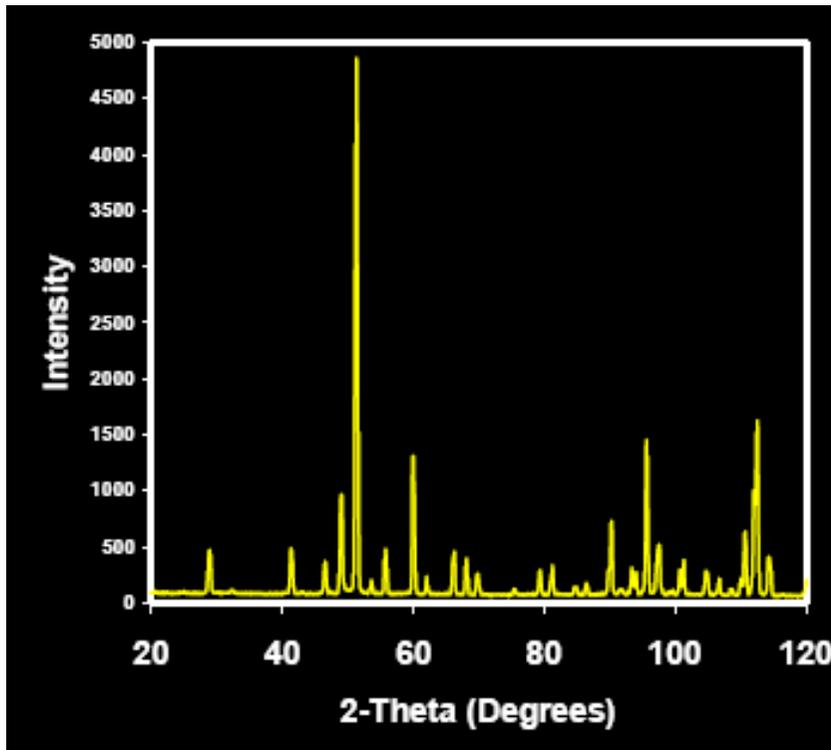
**Beugung von Röntgenstrahlen  
an Einkristallen**

**Wechselwirkung von elektromagnetischer  
Strahlung mit kristalliner Materie**

**Auswertung der Beugungsphänomene  
liefert Strukturinformationen!**



## Das Experiment: Röntgenstrahlung trifft kristalline Substanz

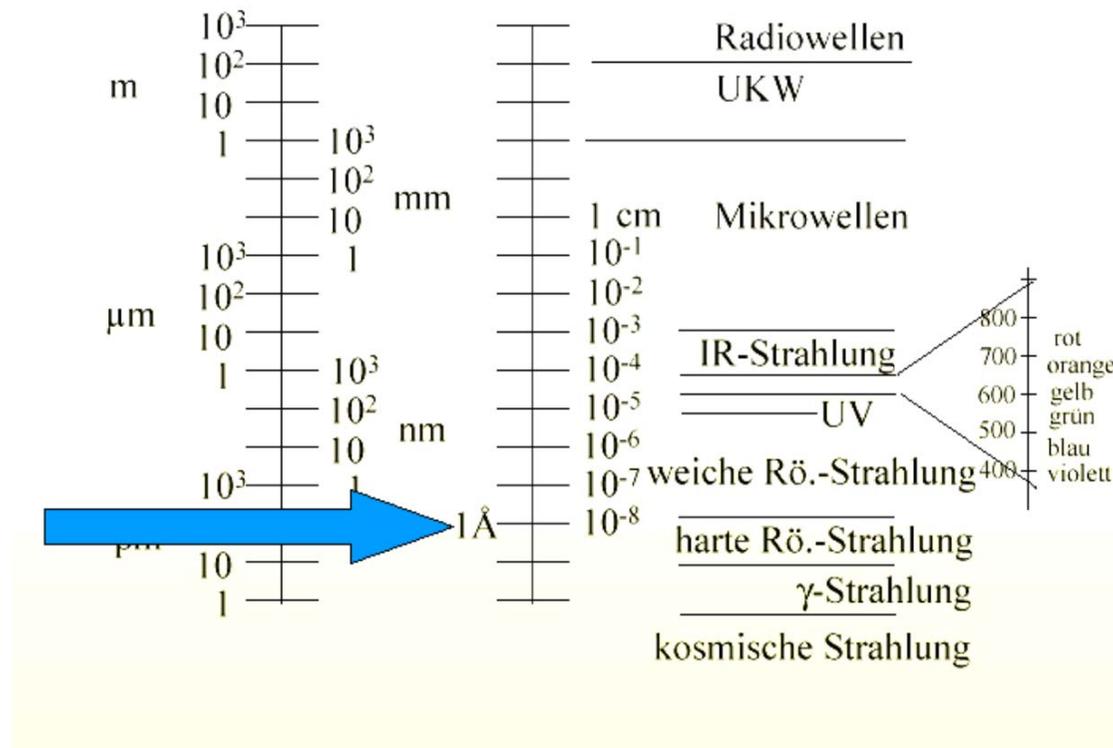


Beugung von Röntgenstrahlen  
an kristallinen Pulvern



## Röntgenstrahlung

### Wellenlängenskala elektromagnetischer Strahlung

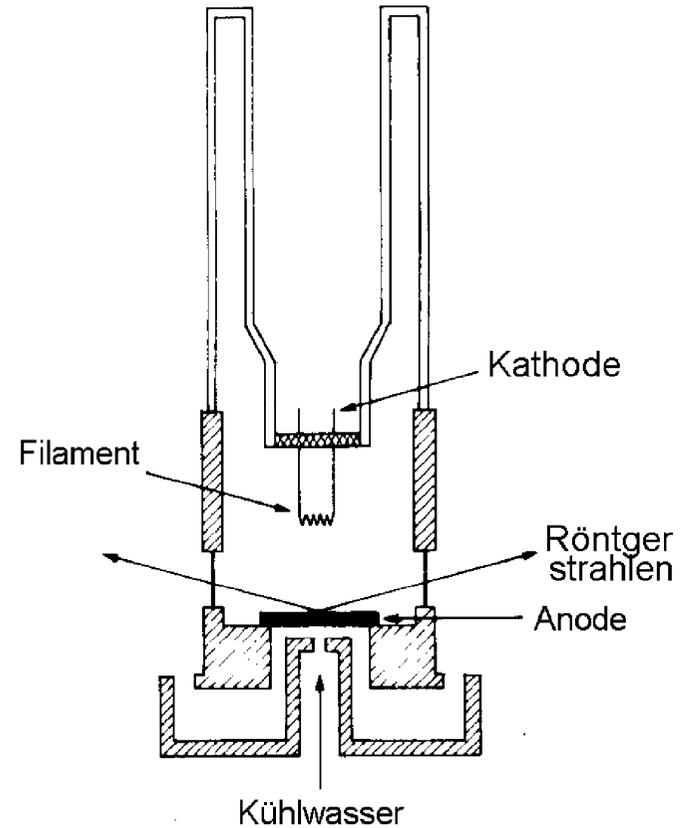
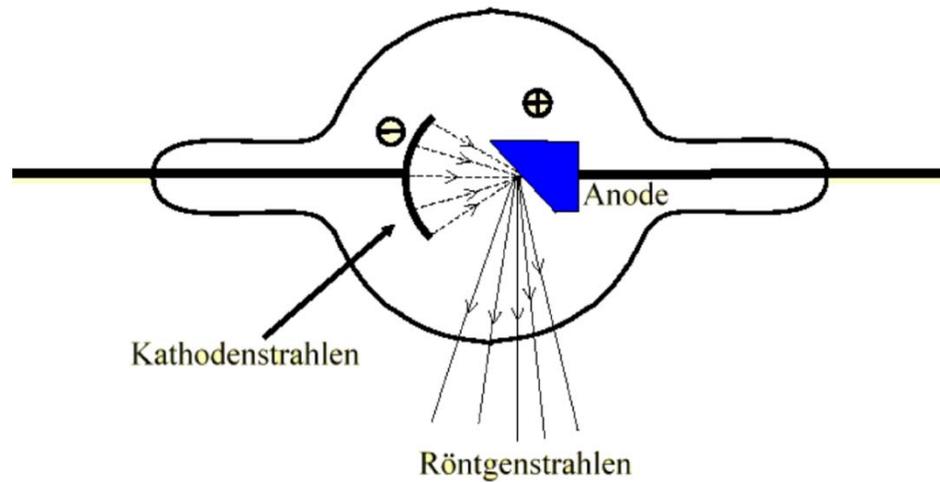


**Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlen liegt im Bereich der atomaren Abstände!**



## Erzeugung von Röntgenstrahlen

### Röntgenröhren



#### Weitere Quellen:

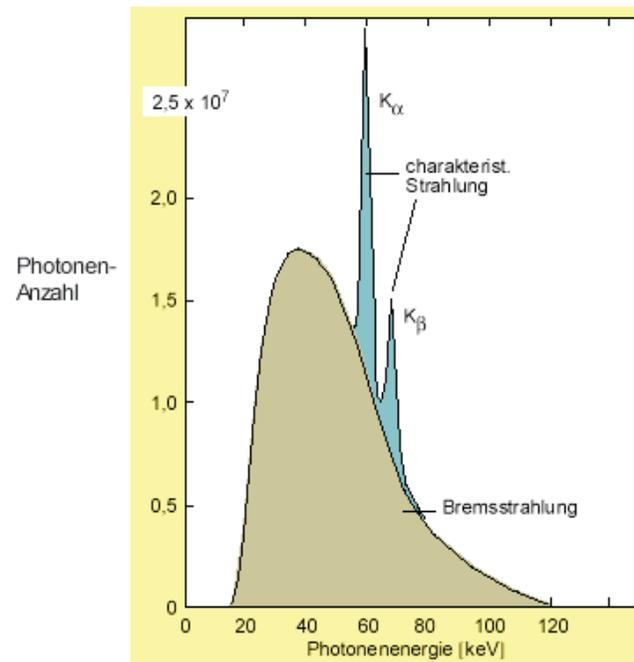
- Radioaktive Elemente
- Drehanoden
- Synchrotronquellen



## Erzeugung von Röntgenstrahlen

# Bremsstrahlung

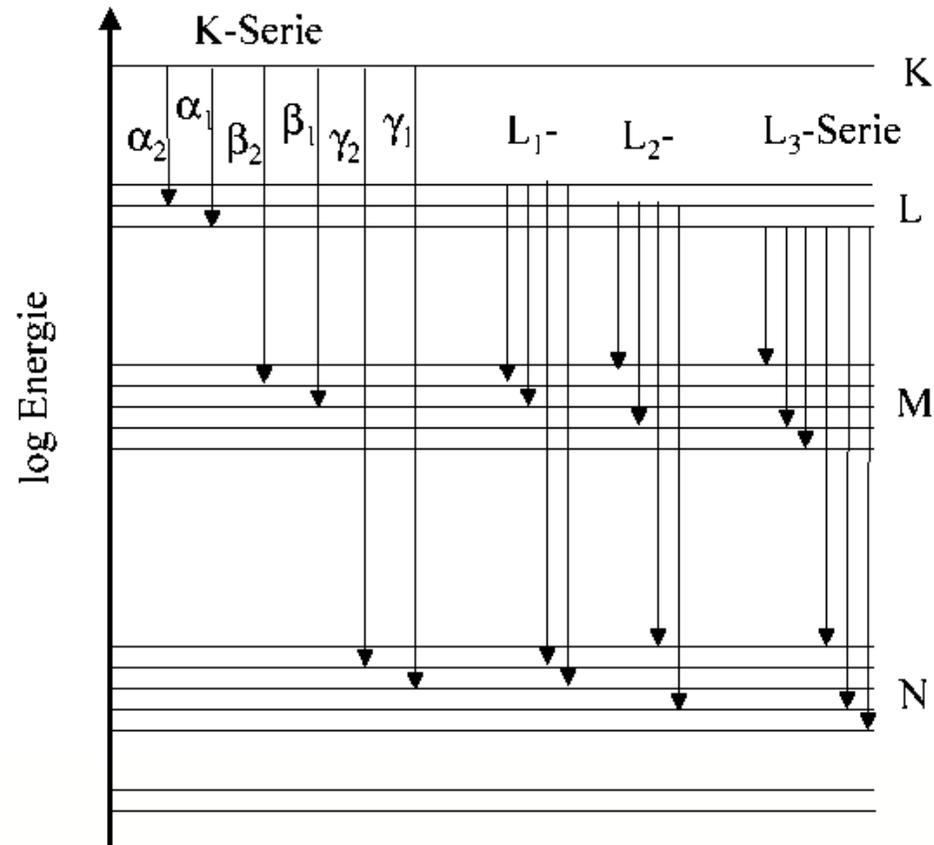
$$h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \Delta E \quad \frac{h \cdot c}{\lambda} = U \cdot e \quad U \cdot \lambda_{\min} = \frac{h \cdot c}{e} = 12.4 \quad (\lambda \text{ in } \text{\AA}; U \text{ in kV})$$





## Erzeugung von Röntgenstrahlen

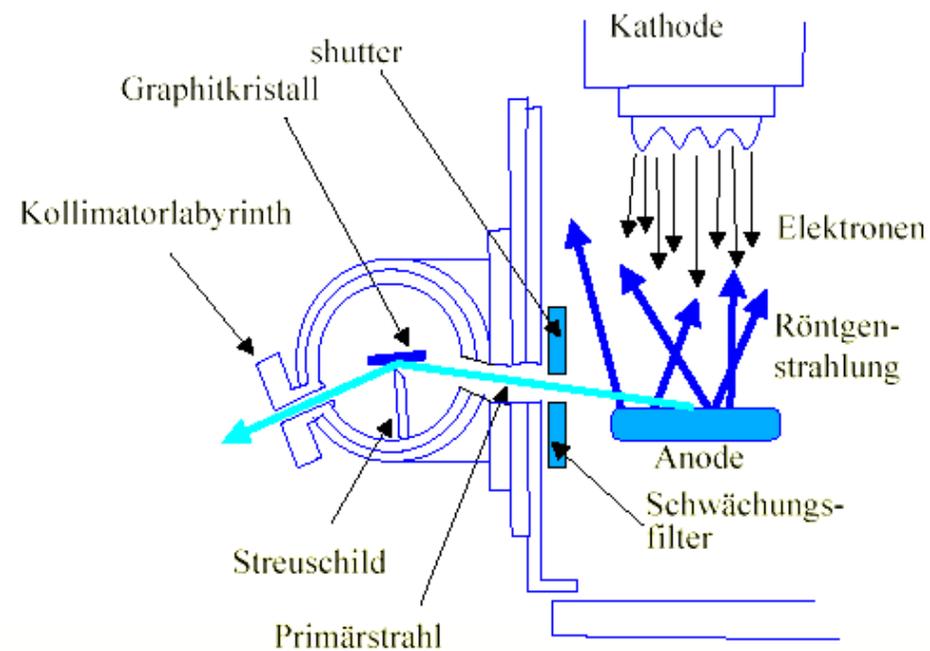
### Charakteristische Strahlung





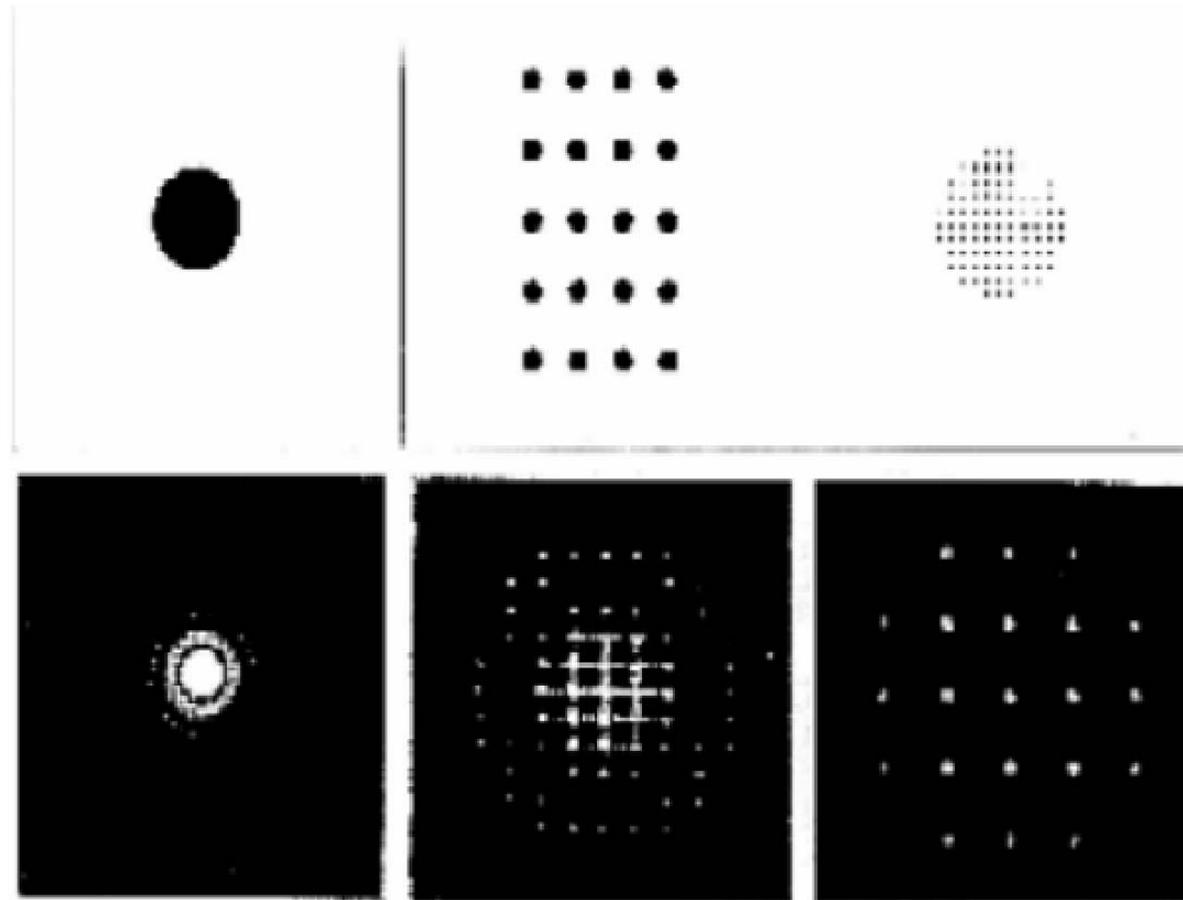
## Erzeugung von Röntgenstrahlen

# Monochromator



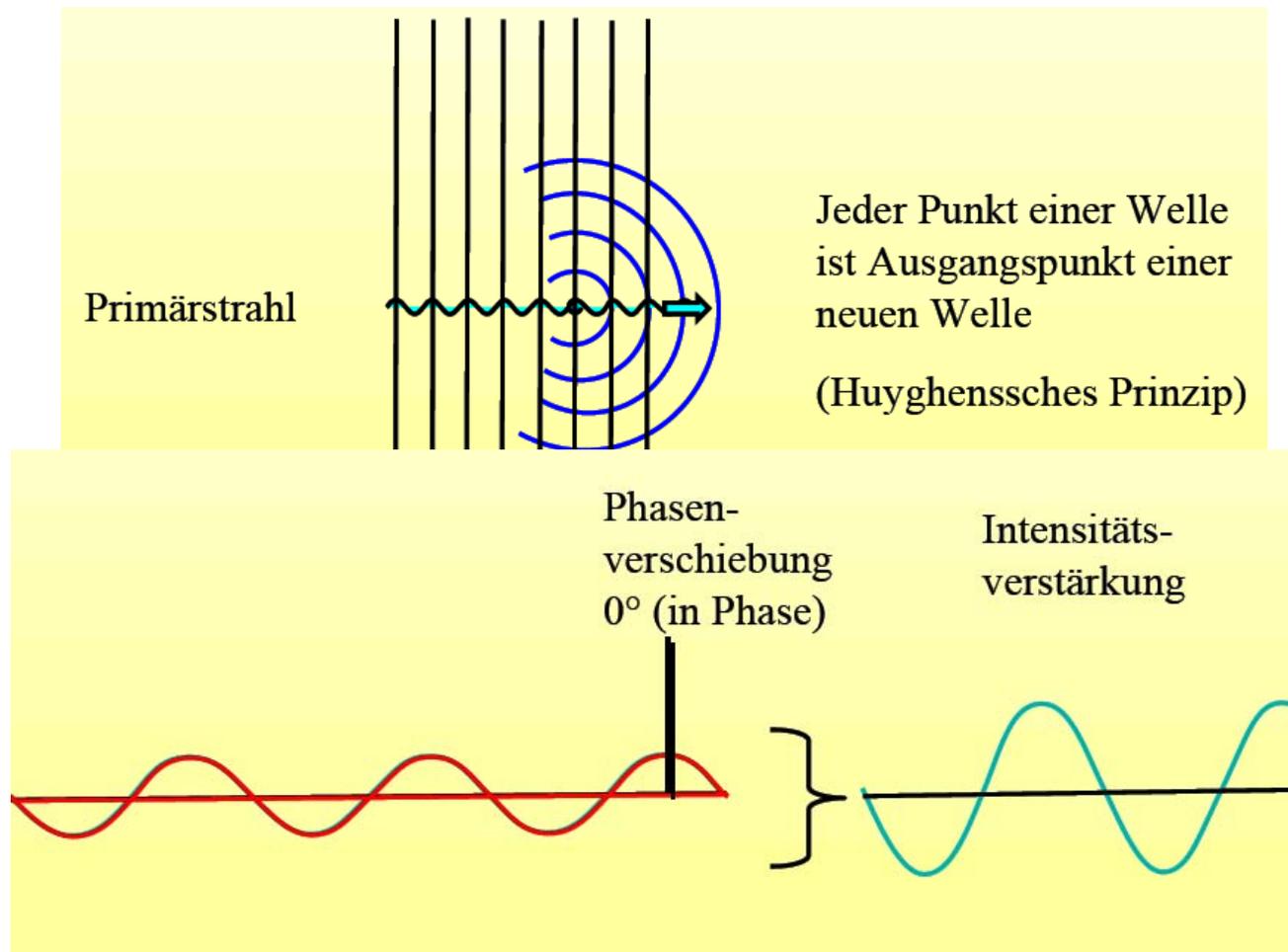


## Beugung von Wellenzügen (Licht, Röntgenstrahlung) durch Einkristalle



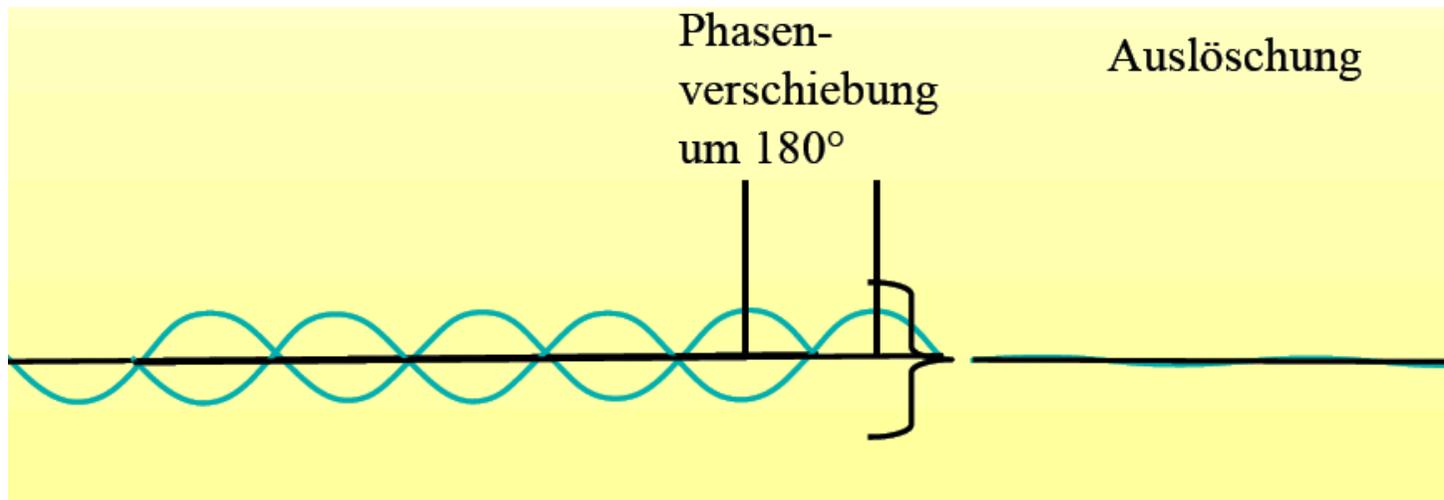
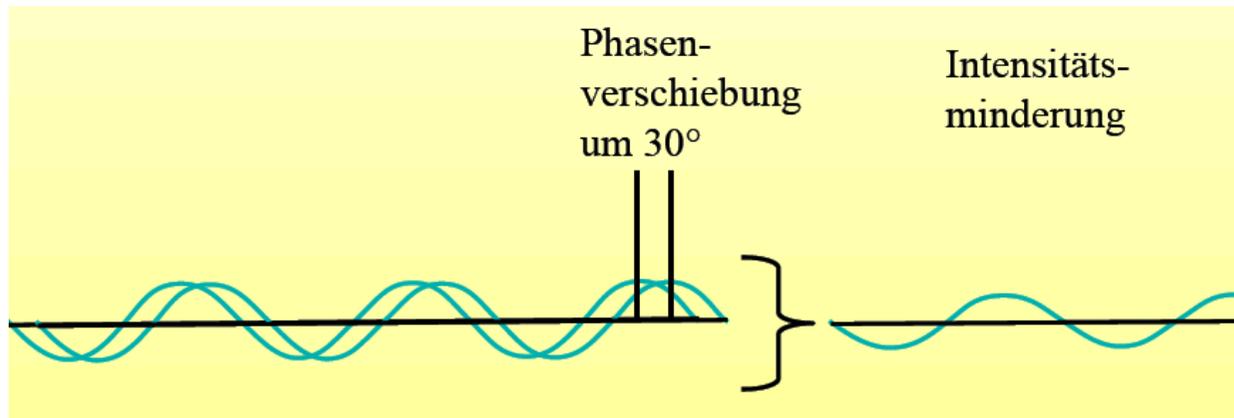


## Konstruktive Interferenz



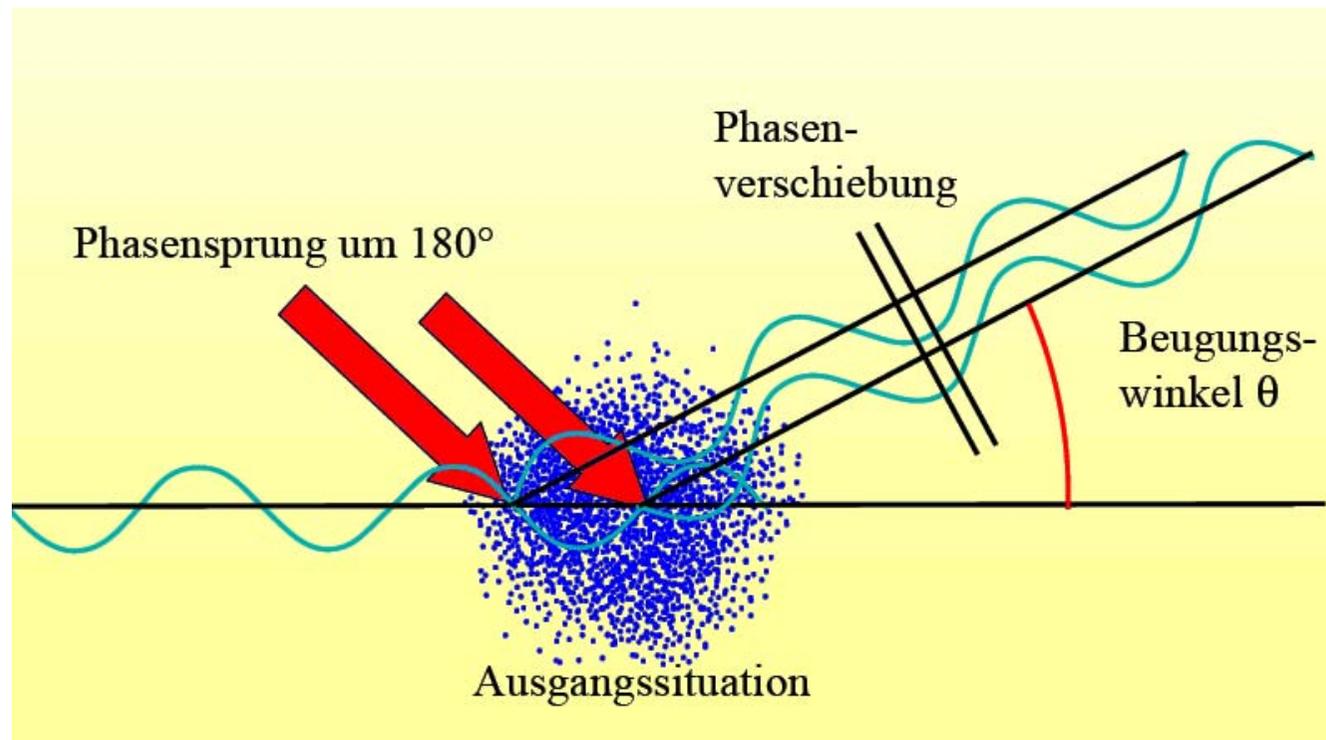


## Destruktive Interferenz



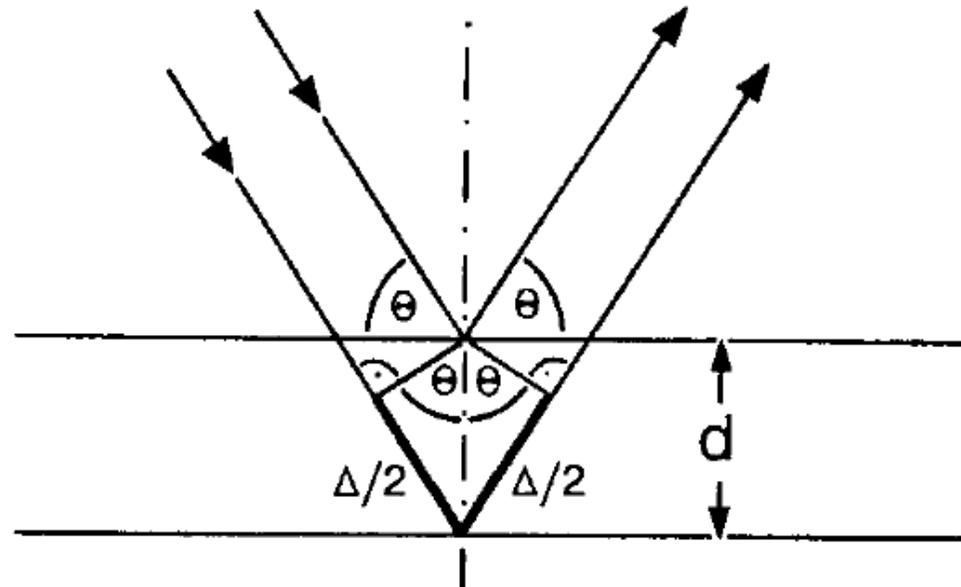


## Destruktive Interferenz





## Huyghensches Prinzip von Elementarwellen, konstruktive und destruktive Interferenz



Bragg'sche Gleichung:  $2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$

$$\rightarrow \sin \theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}}$$



# Intensitäten

Darstellung einer Welle durch die Euler'sche Formel:

$$e^{i\Phi} = \cos\Phi + i \sin\Phi$$

weiter gilt:  $\Phi = 2\pi(hx+ky+lz)$

$$F = f_1 e^{i\Phi_1} + f_2 e^{i\Phi_2} + \dots \sum_N f_N e^{i\Phi_N} + \dots$$

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f_1 e^{2\pi i(hx_1+ky_1+lz_1)} + f_2 e^{2\pi i(hx_2+ky_2+lz_2)} + \dots \\ &= \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)} \quad (\text{komplexe Größe}) \end{aligned}$$

$$I \sim |F_{hkl}|^2 = \left( \sum_N f_N \cos\Phi_N \right)^2 + \left( \sum_N f_N \sin\Phi_N \right)^2$$

*reelle Größe*



# Fouriersummation

Zahl der Elektronen pro Volumenelement

$$\rho(X,Y,Z)dV = V \cdot \rho(X,Y,Z) dX dY dZ$$

$$F_{hkl} = \sum_N f_j e^{2\pi i(hx+ky+lz)}$$

$$F_{hkl} = \int_V \rho(X,Y,Z) e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dV$$

$$F_{hkl} = V \cdot \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(X,Y,Z) e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dV$$

Als Fourierreihe:

$$\rho(X,Y,Z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dV$$

**Wichtig:** Das Verhältnis der Intensitäten aller Röntgenreflexe einer Struktur enthält die Information über die Atomanordnung (Elektronendichte) in der jeweiligen Elementarzelle.



# Problem der Strukturanalyse

- Die Position der Röntgenreflexe bestimmt die Zelle (Translationsvektoren)

Problem: Indizierung der Reflexe  $2d_{hkl} \sin \Theta_{hkl} = n\lambda$

$$2 a^* \sin \Theta_{100} = n\lambda \quad 2 b^* \sin \Theta_{010} = n\lambda \quad 2 c^* \sin \Theta_{001} = n\lambda$$

?



- Die Intensitäten der Röntgenreflexe bestimmen die Elektronendichteverteilung innerhalb der Zelle

Problem: Phasen der Reflexe

$$\rho(X, Y, Z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{i\Phi} dV$$

?

**Phasenproblem:**  
Phasen sind aus den Daten nicht direkt erhältlich

**Mögliche Strukturlösungen durch**

- Direkte Methoden
- Patterson-Methoden

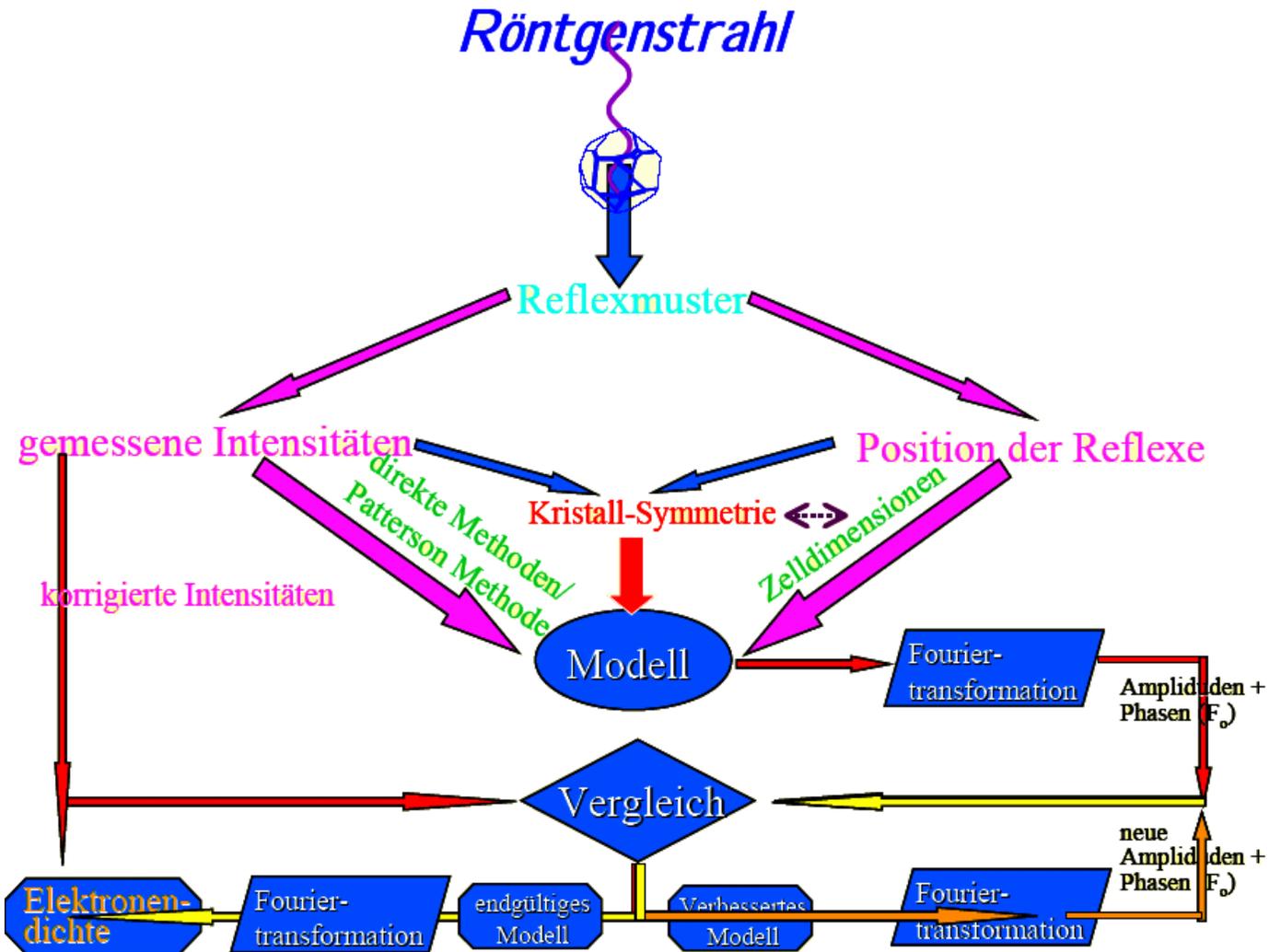


## Röntgenstrukturanalyse:

Nach Lokalisierung erster Atome mittels Strukturlösung wird ein **Strukturmodell** verfeinert. Dazu werden die Strukturfaktoren des Modells berechnet und mit den gemessenen verglichen bzw. mittels eines least-squares Verfeinerungs-verfahrens angepasst. Die Positionen fehlender Atome werden mittels Differenzfouriersynthese ermittelt. Die Atome lassen sich mittels isotroper und auch anisotroper Temperaturfaktoren verfeinern.

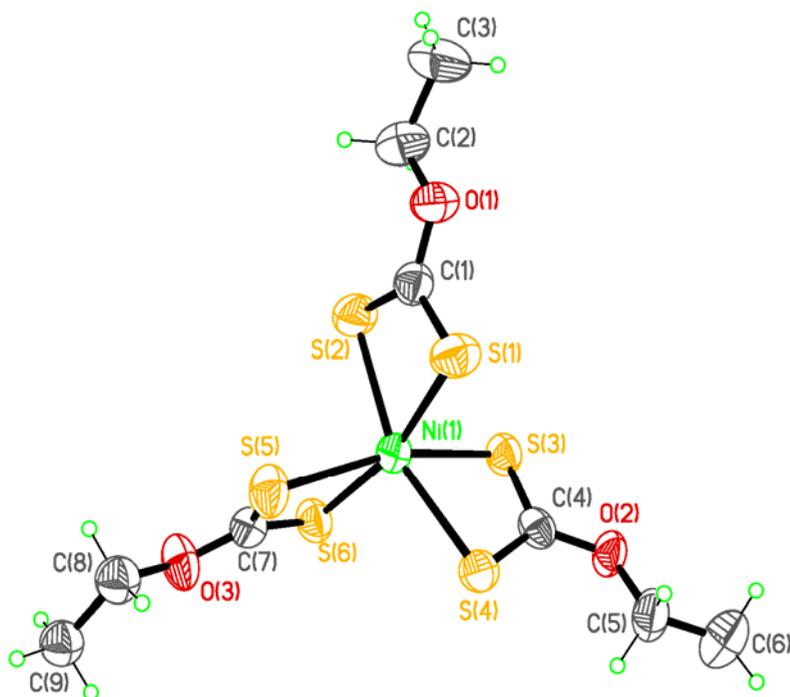
Bewertung der "Qualität" einer Strukturverfeinerung: R-Werte (residual-Werte)

$$R1 = \frac{\sum_{hkl} (|F_o| - |F_c|)}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} \{w(F_o^2)\}^2}}$$





## Beispiel: Nickel-tris-xanthat



**Trimethylphenylphosphonium-nickel(II)-tris-ethylxanthat**

**Monokline Elementarzelle:**

**$a = 10.568(3)$ ,  $b = 21.573(5)$ ,  $c = 11.645(3)$  Å**

**$\alpha = 90^\circ$   $\beta = 102.62(2)^\circ$   $\gamma = 90^\circ$**

**6131 Reflexe**

**R1 = 0.0669**

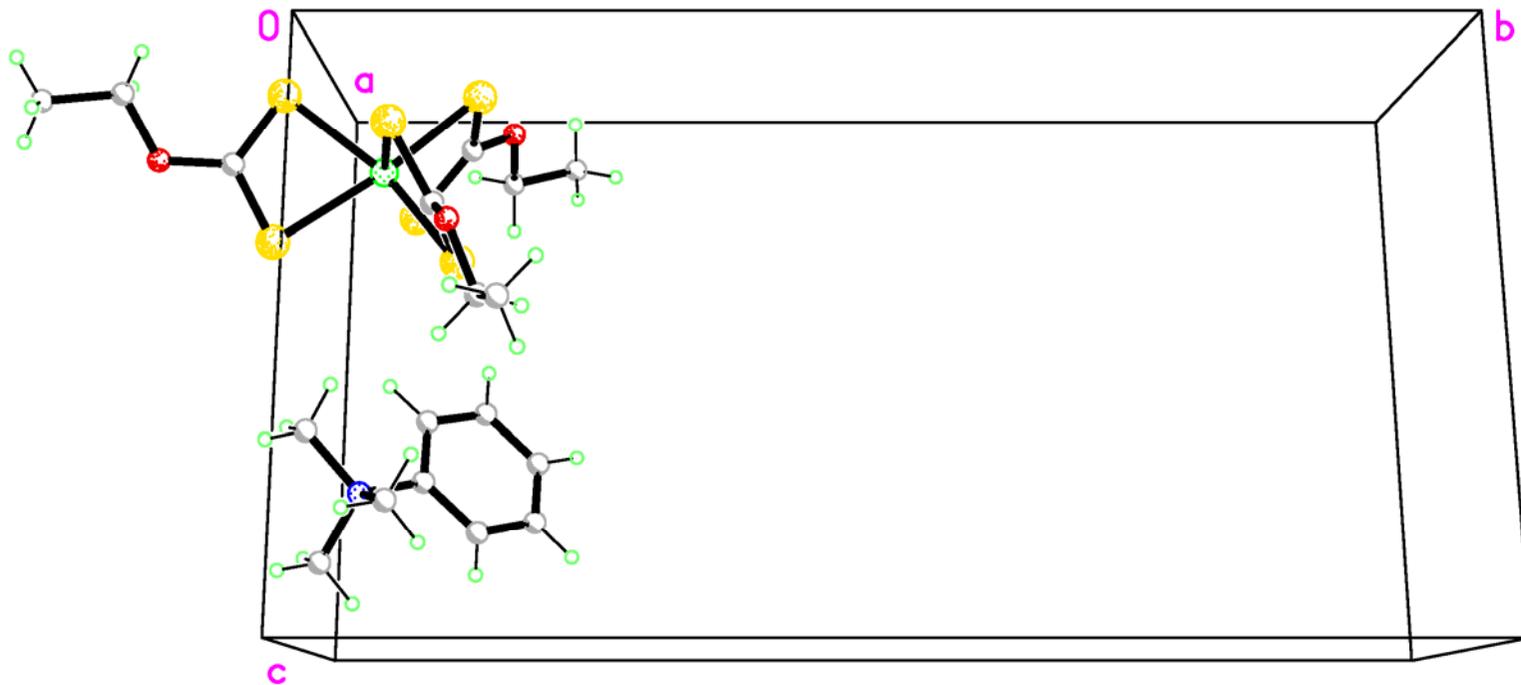
**Ni1-S1 2.423(2) Å, Ni1-S2 2.436(2) Å,**

**N1-C10 1.499(8) Å**

**Werte in Klammern: Standardfehler!**

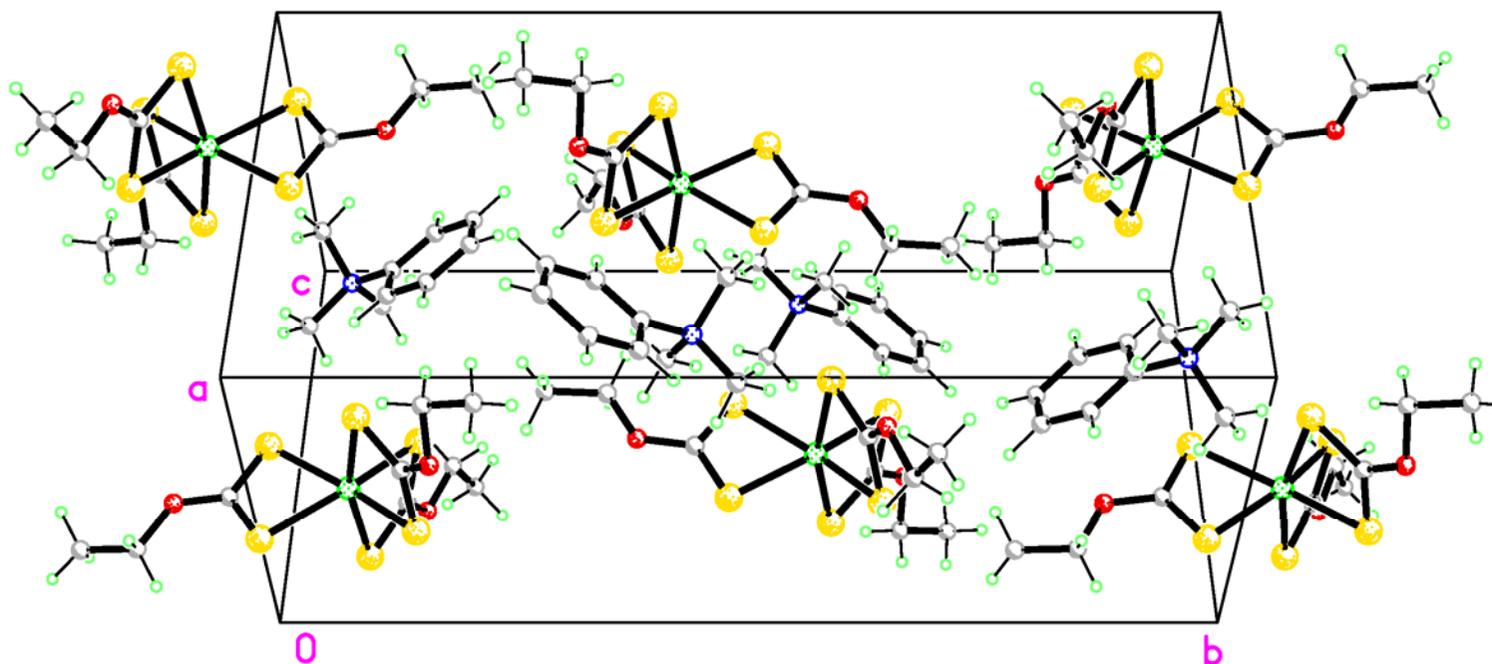


## Beispiel: Nickel-tris-xanthat



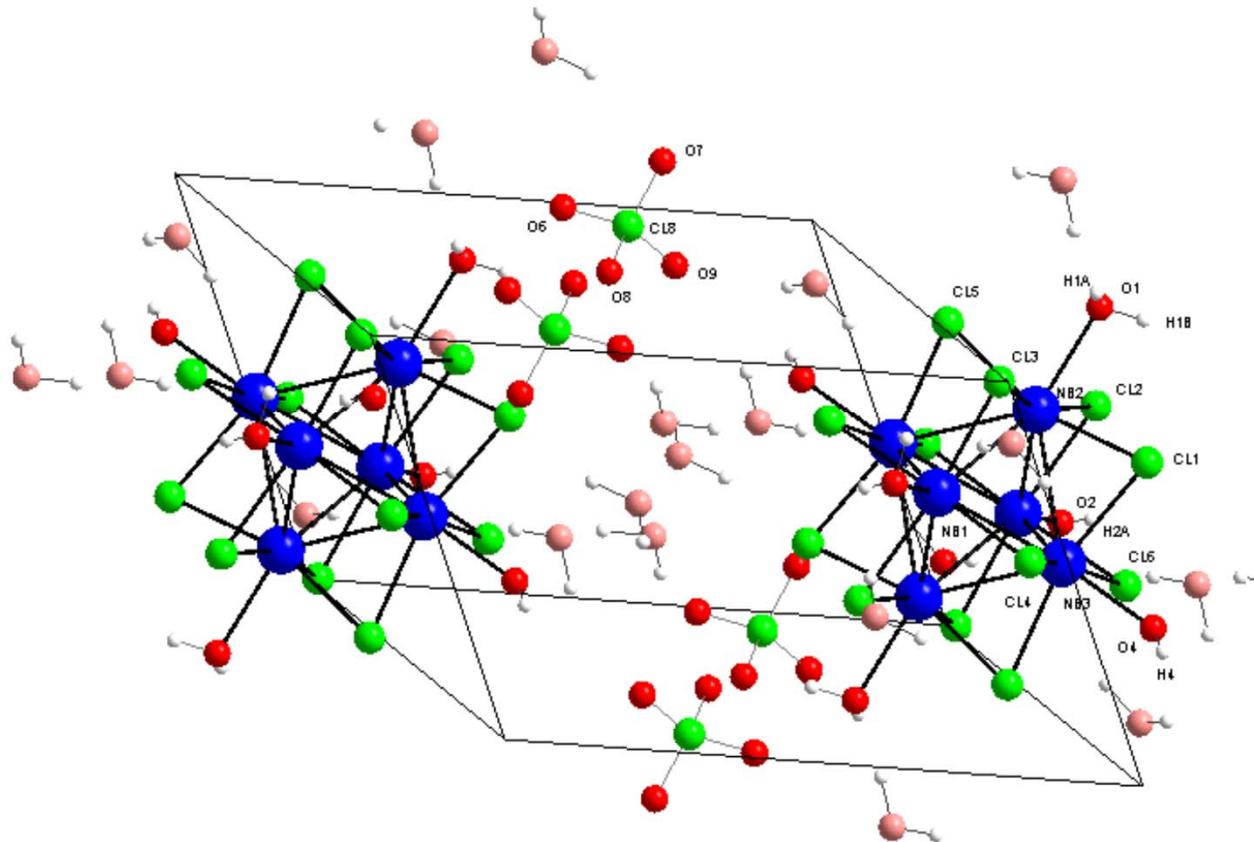


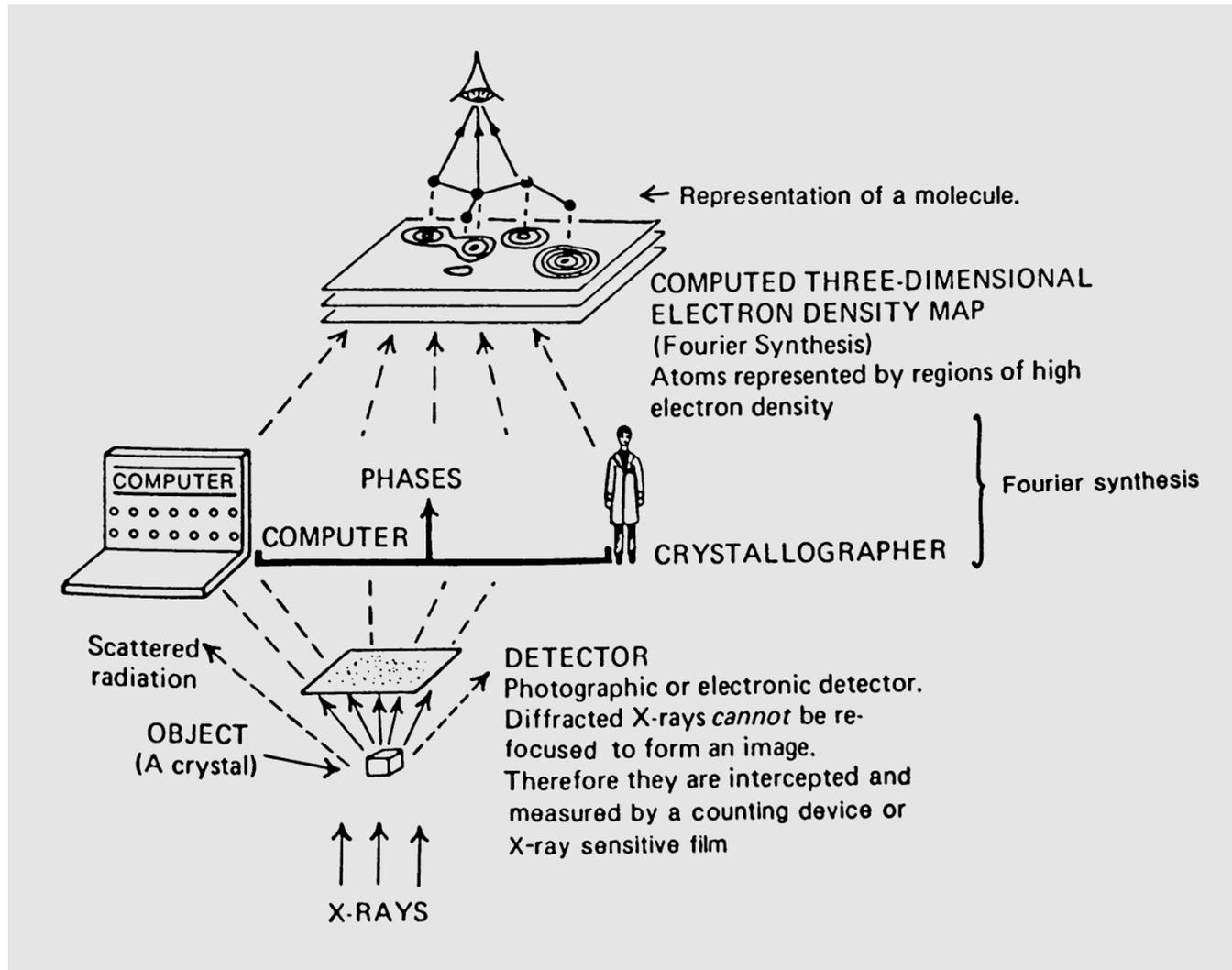
## Beispiel: Nickel-tris-xanthat

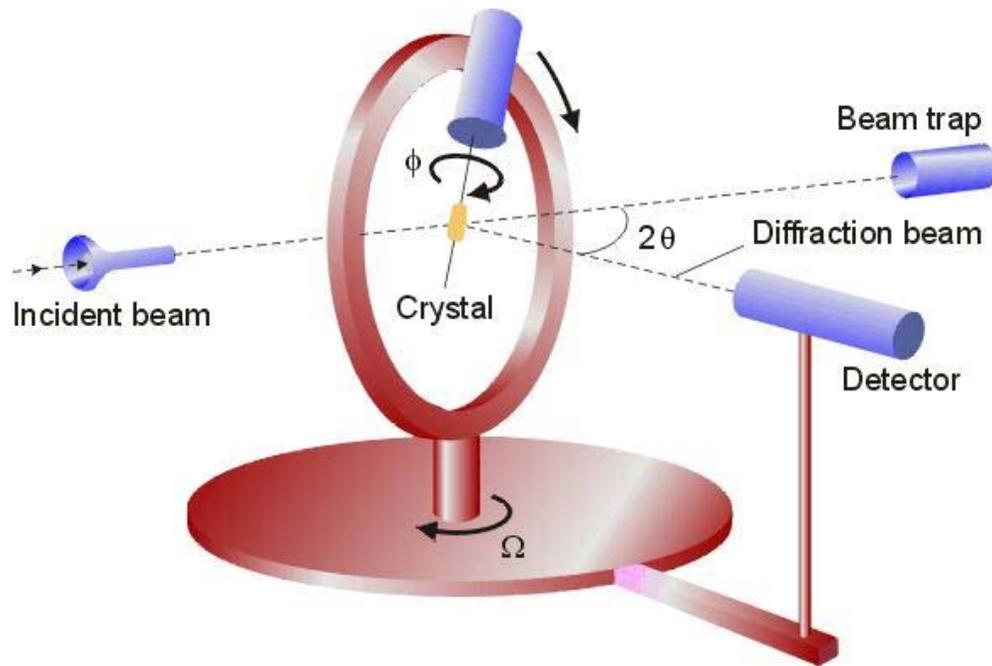




Beispiel:  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$











## Die wichtigsten einzelnen Schritte einer Einkristall-Röntgenstrukturbestimmung

1. Kristallauswahl, Bestimmung der Elementarzelle und Kristallorientierung
2. Sammlung von Reflex-Intensitätsdaten (Datensatz)
3. Datenkorrektur, Absorptionskorrektur, Lorentz- Polarisationskorrektur, Datenreduktion
4. Bestimmung der Raumgruppe
5. Strukturlösung
6. Vervollständigung des Modells, Strukturverfeinerung
  - a. Fehlordnung (?)
  - b. Zwillingsbildung (?)
7. Kritische Betrachtung, Veröffentlichung der Struktur



# XP !!

