



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

Röntgenreflexe, Beugungsphänomene beinhalten Strukturinformationen, Röntgenstrahlen, Röntgenröhren, Bremsstrahlung, charakteristische Strahlung, monochromatische Strahlung, konstruktive und destruktive Interferenz, Phasenverschiebung, Heughen'sches Prinzip, Bragg'sche Gleichung,  $2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$ ; Beugungsbild = reziprokes Abbild des Kristallgitters, Röntgenintensitäten, Strukturfaktoren, Fouriersummation, Elektronendichten, Phasenproblem, Strukturlösung, Direkte Methoden, Pattersonmethode, Strukturmodell, Strukturverfeinerung, Residualwerte,

### Thema heute: Röntgen-Strukturbestimmung - Pulvermethoden - Proteinkristallographie



## Zusammenhang: Röntgenintensität - Strukturfaktor

$$I_{(hkl)} = K \cdot A \cdot EX \cdot g(\theta) \cdot |F_{(hkl)}|^2$$

$I_{(hkl)}$  = Integrale Intensität eines Reflexes hkl

$K$  = Konstante, enthält Streuvermögen eines „klassischen“ Elektrons, sowie die Intensität des Primärstrahls

$A$  = Absorptionskoeffizient

$EX$  = Extinktionskoeffizient

$g(\theta) = L(\theta) \cdot P(\theta)$ ; Lorentz- und Polarisationsfaktor;

$|F_{(hkl)}|$  = Strukturamplitude

$$F_{(hkl)} = \sum_{\text{Atome}}^{1\text{Zelle}} f_i e^{i\phi} = \sum_{\text{Atome}}^{1\text{Zelle}} f_i e^{i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)}$$

$F(hkl)$  = komplexe Funktion!



**Fourier-Transformation der Elektronendichte; Invers-Transformation:**

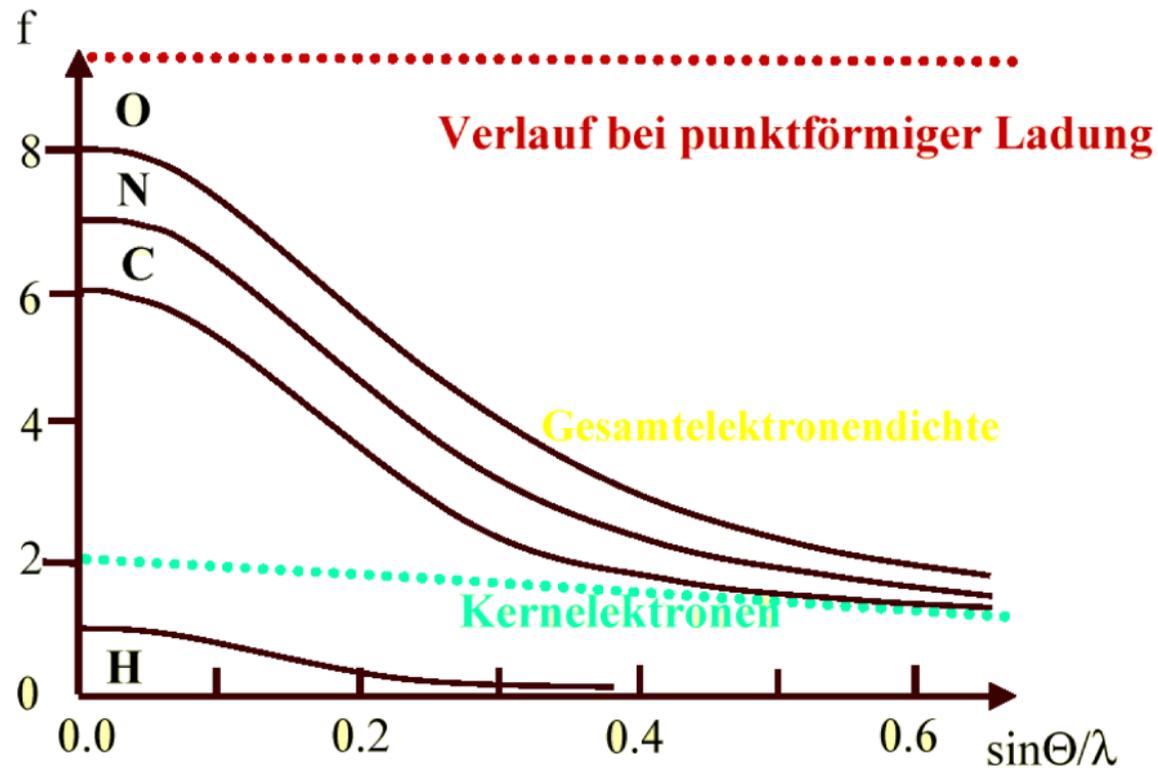
$$\rho_{(xyz)} = \int_0^{V^*} F_{(hkl)} e^{-i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} dV *$$

$$e^{i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} = \{\cos[2\pi(hx + ky + lz)] + i \sin[2\pi(hx + ky + lz)]\}$$



## Atomformfaktoren $f_i$

Beschreiben die Winkelabhängigkeit des Streuvermögens einzelner Atome. Enthalten einen Temperaturfaktor!





## Systematische Auslöschungen

**Beispiel: Innenzentriertes Gitter; immer zentrosymmetrisch!: Zu jedem Atom auf  $x,y,z$  existiert ein gleiches Atom auf  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$ . Nullpunkt auf erstes Atom:  $0,0,0$  und  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ,**

$$\begin{aligned} F_{(hkl)} &= f \cos[2\pi(h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)] + f \cos[2\pi(h/2 + k/2 + l/2)] \\ &= f + f \cos[\pi(h + k + l)] \end{aligned}$$

**Für ungeradzahlige  $h+k+l$  wird  $\cos(\dots) = -1$ , d.h.  $f-f=0 \rightarrow$  alle  $F_c = 0$**

**Analoge Überlegungen führen für verschiedene Symmetrieelemente zu ähnlichen systematische Auslöschungsbedingungen, die Hinweise auf die Raumgruppe einer Kristallstruktur geben; oft jedoch nicht eindeutig!**



Auslöschungs-Typ	Reflex-klasse	Auslöschungs-bedingung	Verursachendes Element	Bemerkung
integral	$hkl$	---	$P$	
		$h+k+l \neq 2n$	$I$	
		$h+k \neq 2n$	$C$	
		$k+l \neq 2n$	$A$	
		$h+l \neq 2n$	$B$	
		$-h+k+l \neq 3n$	$R(\text{obvers})$	
		$h-k+l \neq 3n$	$R(\text{revers})$	
zonal	$0kl$	$k \neq 2n$	$b \perp a$	
		$l \neq 2n$	$c \perp a$	
		$k+l \neq 2n$	$n \perp a$	
		$k+l \neq 4n$	$d \perp a$	nur bei $F$
	$h0l$	$l \neq 2n$	$c \perp b$	
		$h+l \neq 2n$	$n \perp b$	
		$h+l \neq 4n$	$d \perp b$	nur bei $F$
	$hk0$	$h \neq 2n$	$a \perp c$	
	$0kl$	$k \neq 2n$	$b \perp c$	
	$0kl$	$h+k \neq 2n$	$n \perp c$	
	$0kl$	$h+k \neq 4n$	$d \perp c$	
	$hhl$	$l \neq 2n$	$c \perp [110]$	tetragonal und kubisch
			$c \perp [120]$	trigonal
		$2h+l \neq 4n$	$d \perp [110]$	tetragonal und kubisch I
	$hhl$	$l \neq 2n$	$c \perp a$	trigonal, hexagonal
seriell	$h00$	$h \neq 2n$	$2_1 \parallel a$	
		$h \neq 4n$	$4_1, 4_3 \parallel a$	kubisch
	$0k0$	$k \neq 2n$	$2_1 \parallel b$	
		$k \neq 4n$	$4_1, 4_3 \parallel b$	kubisch
	$00l$	$l \neq 2n$	$2_1, 4_2, 6_3 \parallel c$	
	$00l$	$l \neq 3n$	$3_1, 3_2, 6_2, 6_4 \parallel c$	trigonal, hexagonal
	$00l$	$l \neq 4n$	$4_1, 4_3 \parallel c$	tetragonal, kubisch
	$00l$	$l \neq 6n$	$6_1, 6_5 \parallel c$	hexagonal



## Züchtung von Einkristallen

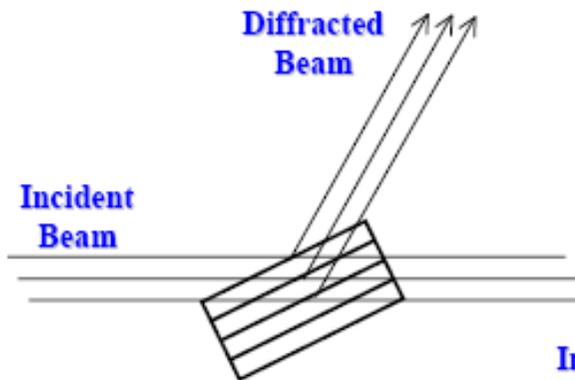
### Keimbildung, Kristallwachstum

- o Aus Lösung
- o Langsames Abkühlen
- o Variation des Lösungsmittels
- o Langsames Eindunsten der Lösung
- o Eindiffusion eines anderen Lösungsmittels
- o Ineinanderdiffusion zweier reaktiver Komponenten
- o Hydrothermalmethode
- o Ziehen aus Schmelzen
- o Sublimation

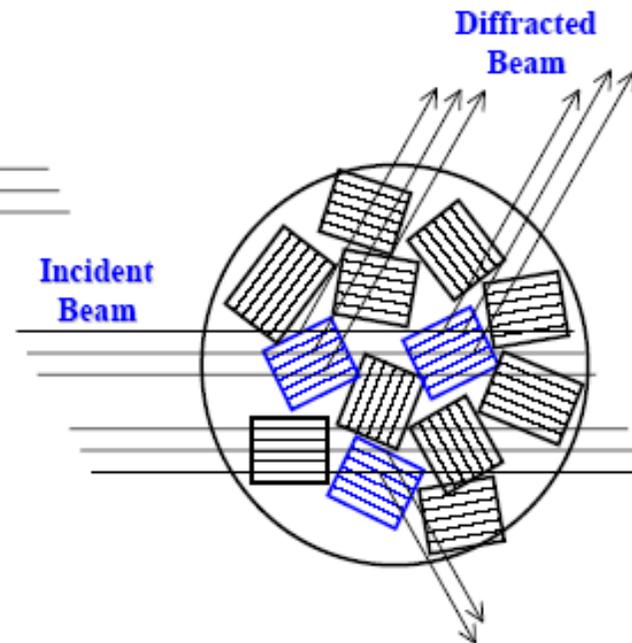


## Pulverdiffraktometrie

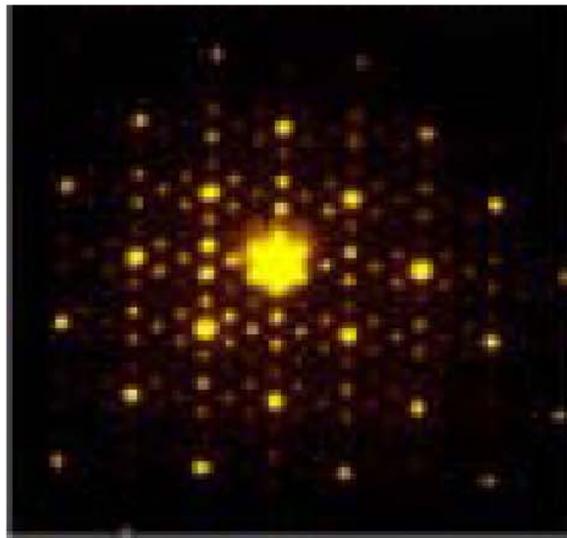
### Single Crystal Diffraction



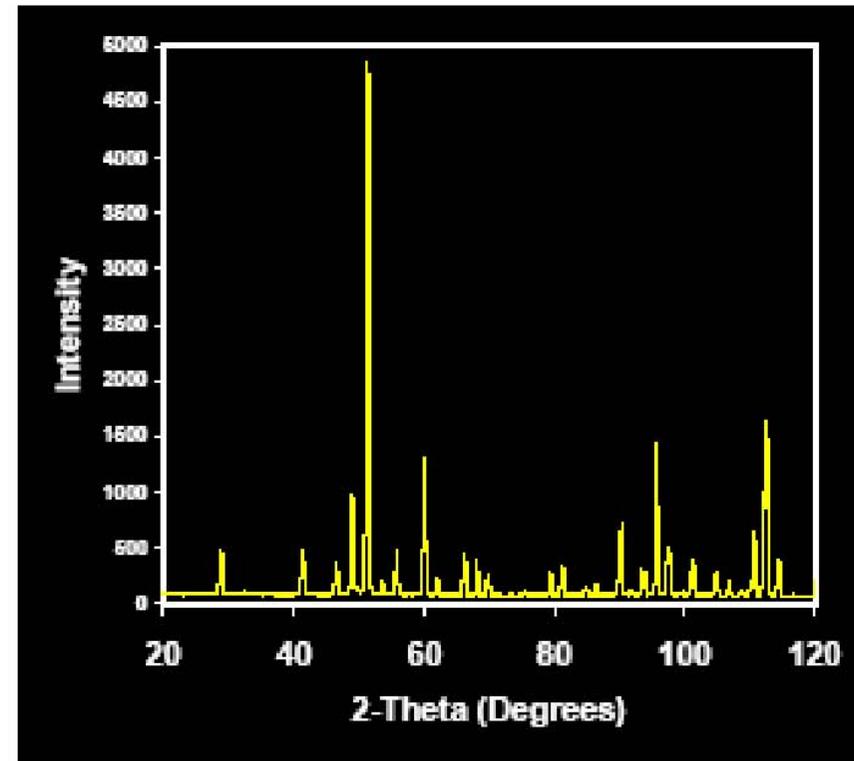
### Powder Diffraction



In powder diffraction only a small fraction of the crystals (shown in blue) are correctly oriented to diffract.



Einkristalldiffraktogramm, 3D



Pulverdiffraktogramm 1D



**4-Kreis-Einkristalldiffraktometer**



**Pulverdiffraktometer**

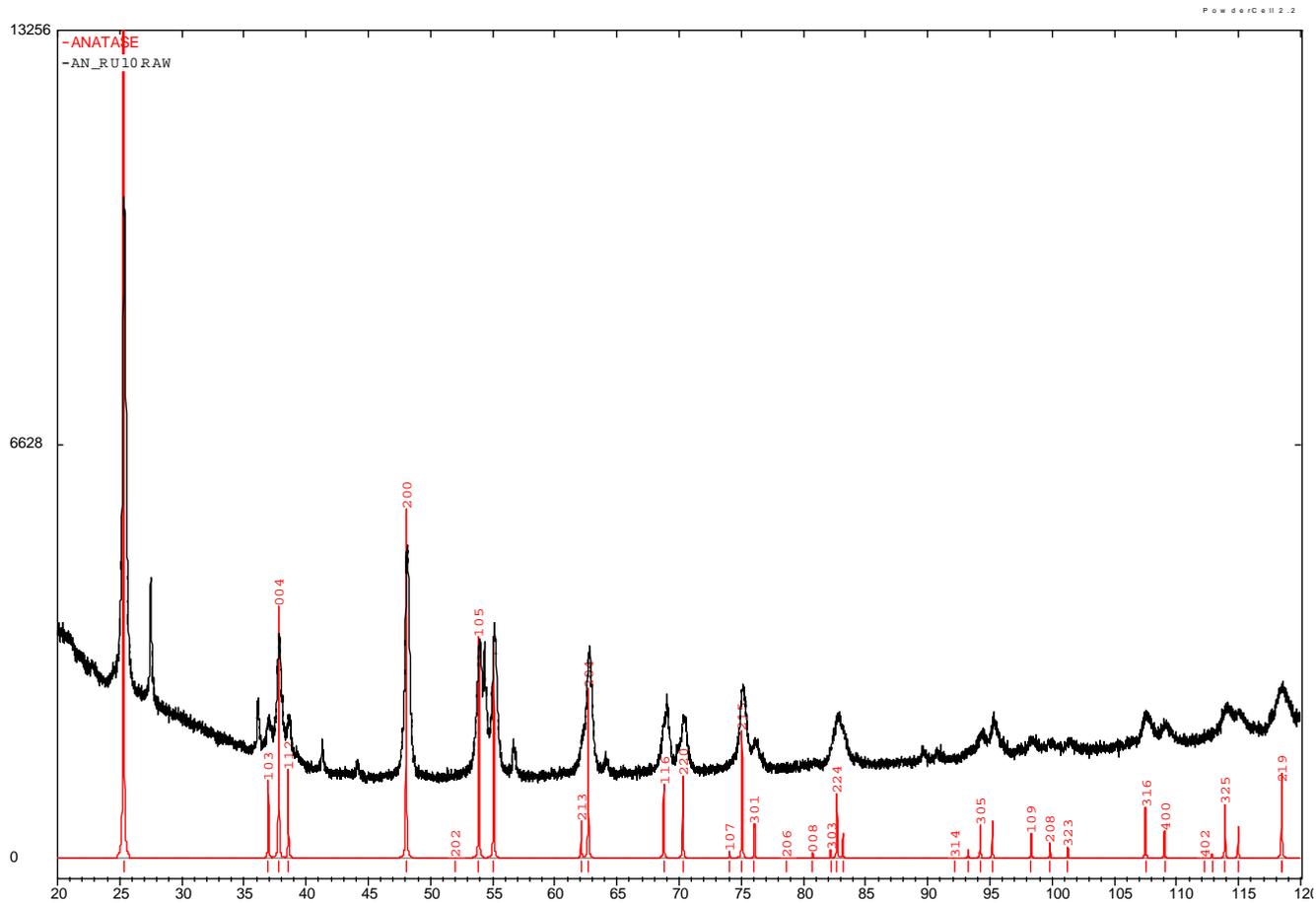


## Pulver-Beugungsmethoden

- **Qualitative Analyse**
  - **Substanz-/Phasenidentifizierung**
- **Quantitative Analyse**
  - **Bestimmung von Gitterkonstanten**
  - **Bestimmung der mengenmäßigen Zusammensetzung von Proben**
- **Strukturverfeinerung**
  - **Rietveld-Methode**
- **Strukturlösung**
  - **Realraum-Methoden**
  - **Reziprokraum-Methoden**
- **Auswertung der Reflexform**
  - **Bestimmung der Kristallitgrößen**
  - **Mikrospannungen in Materialien**
  - **Bestimmung von Defektkonzentrationen**



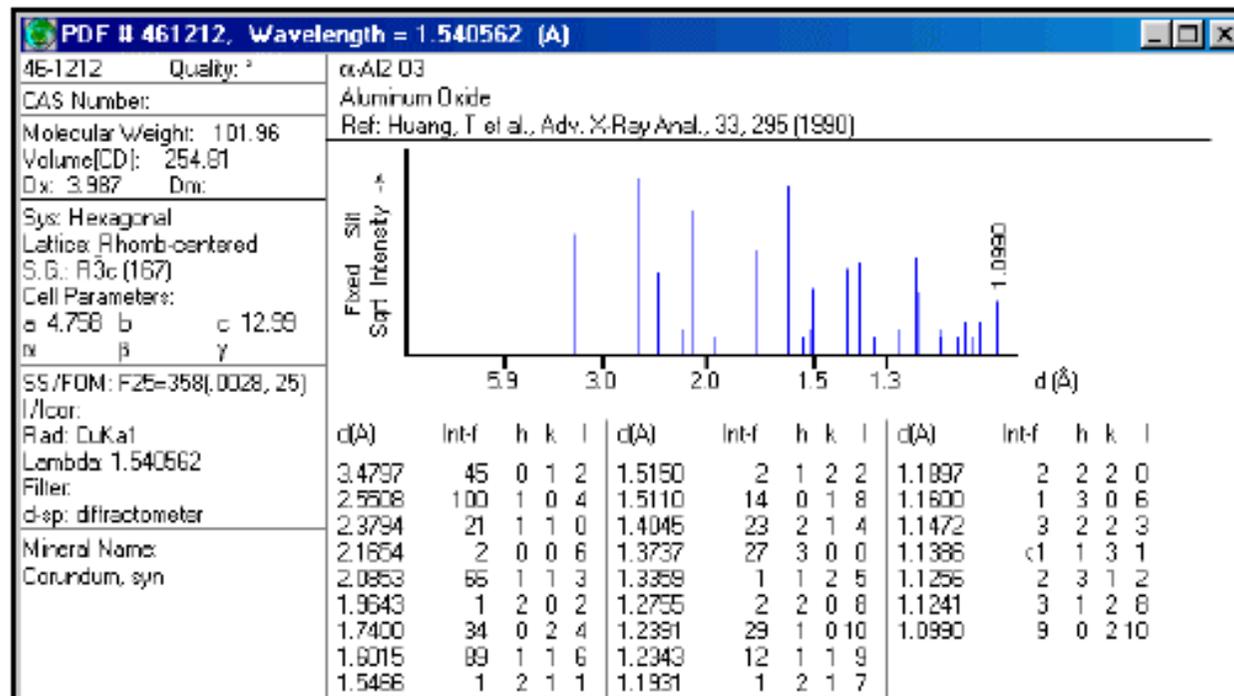
## Qualitative Phasenanalyse: Anatas-Probe

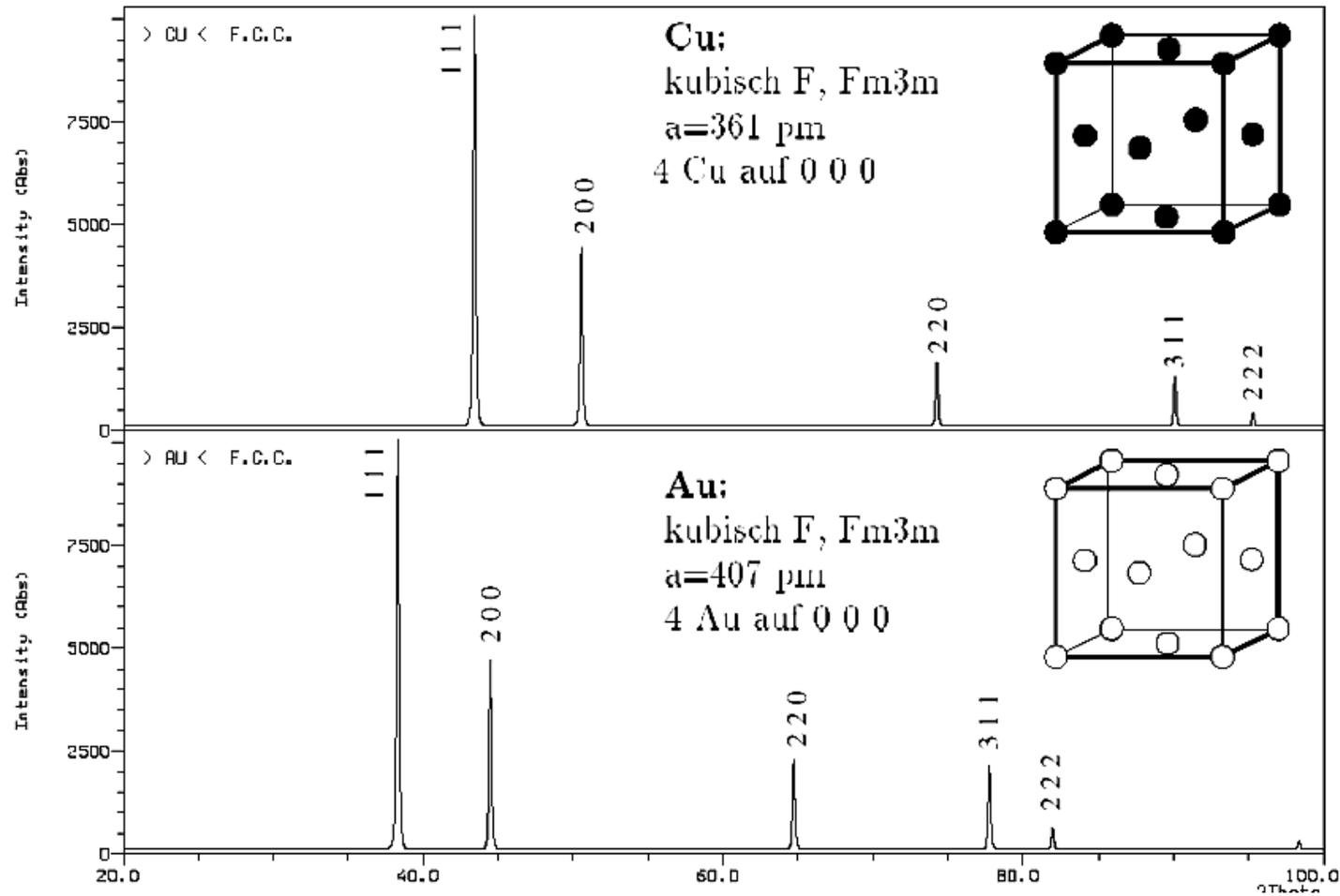


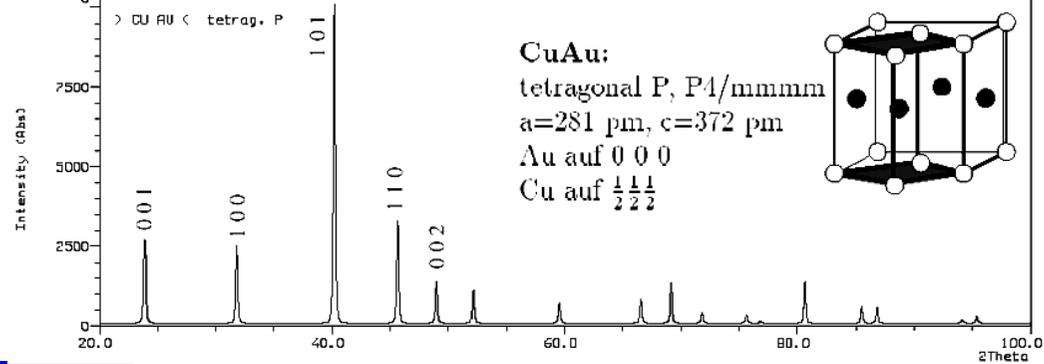
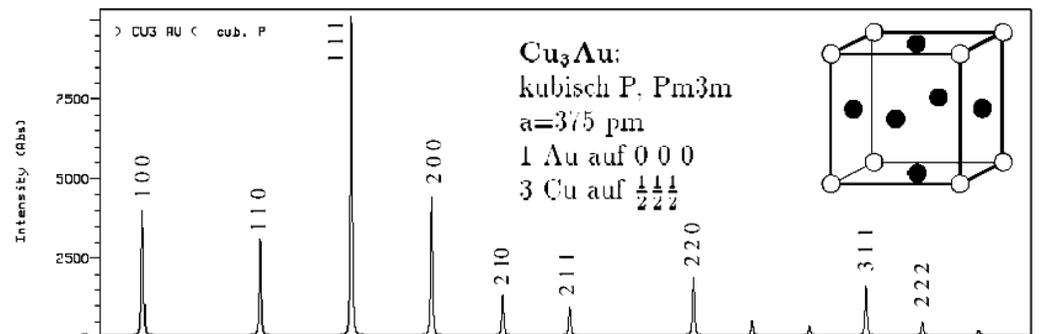
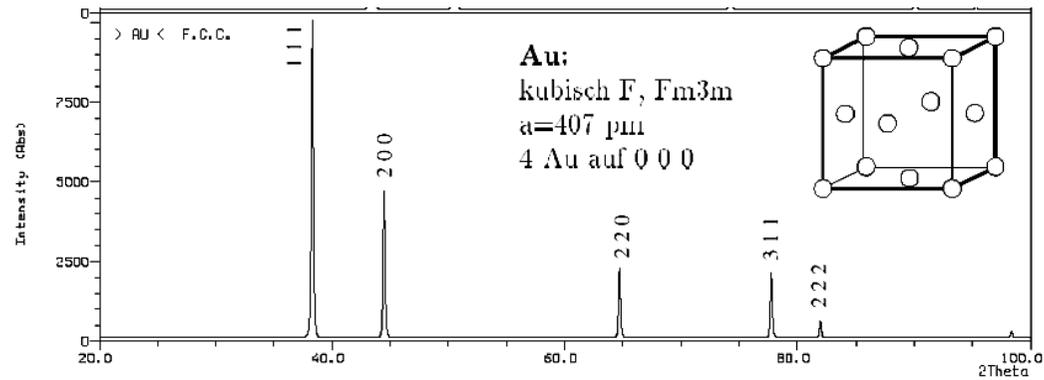


## Qualitative Phasenanalyse

Vergleichsdiagramme zur qualitativen Phasenanalyse lassen sich entweder aus Einkristalldaten berechnen oder können aus Datenbanken (z.B. JCPDS- oder ICDD-Datenbank) entnommen werden.





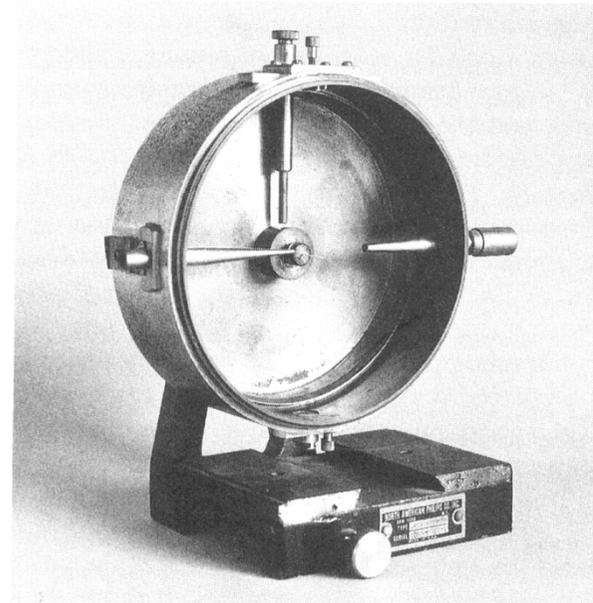




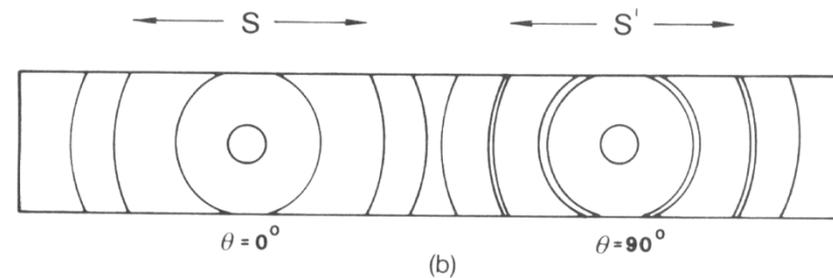
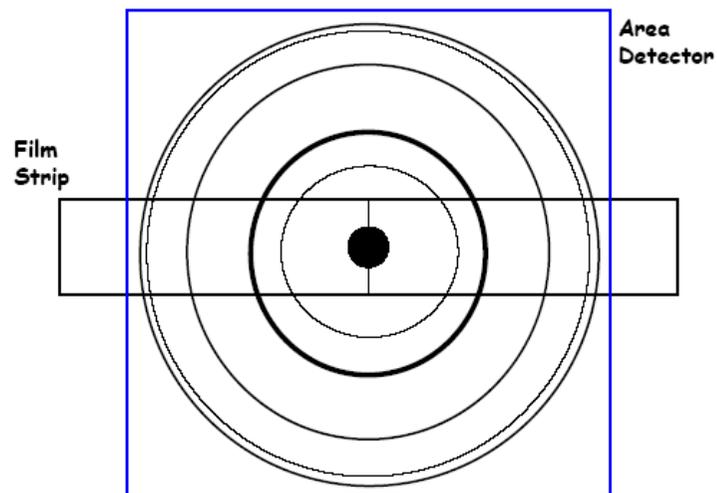
## Messgeräte

### Grundsätzliche Typen:

- Filmkameras, z.B. Debye-Scherrer-Kamera
- Geräte mit elektronischen Zählern z.B. Bragg-Brentano-Diffraktometer
- Moderne "Flächenzähler" CCD-Kamera



(a)





## Strukturbestimmung aus Pulverdaten - Rietveld-Verfeinerung

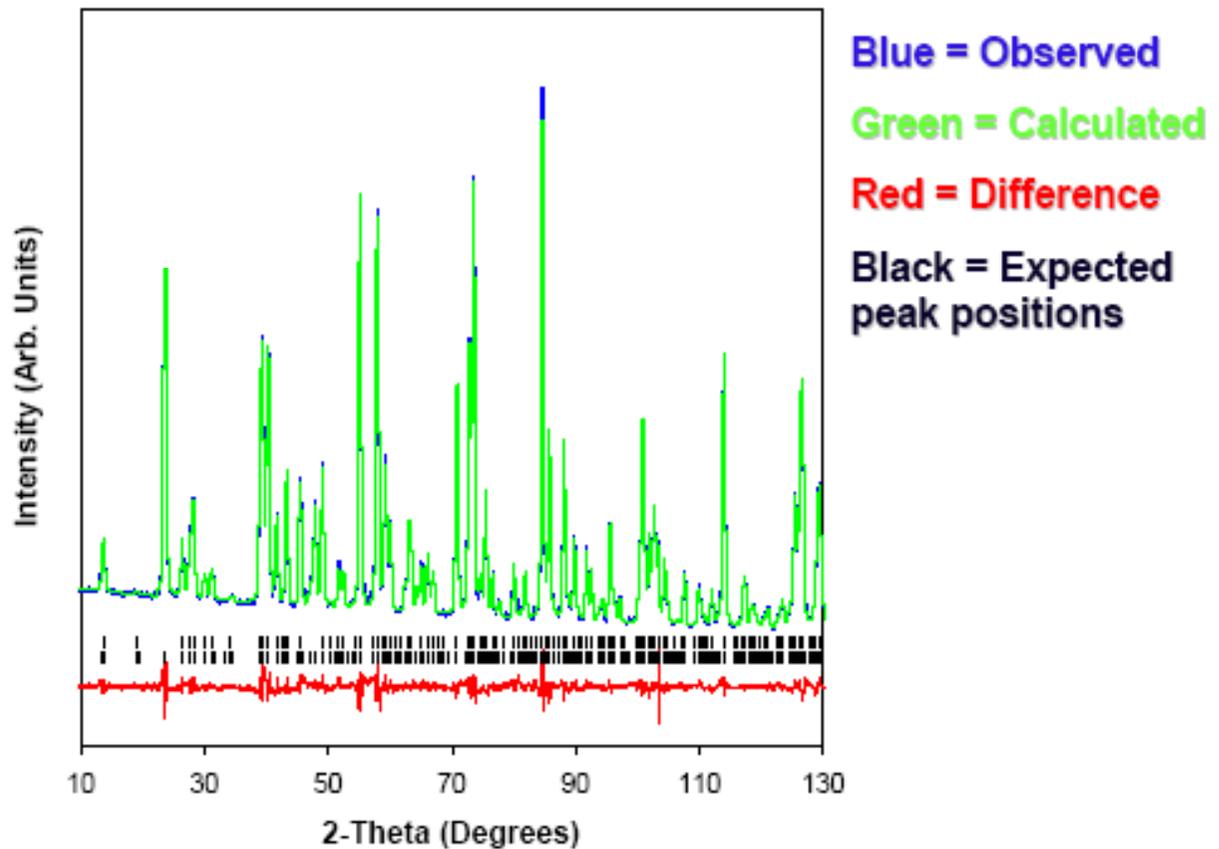
Viele Parallelen zur Verfeinerung von Einkristalldaten!

Probleme:

- Überlagerung von Reflexen
- Datenpräzision

Ergebnis:

Präzise Gitterkonstanten und Atomparameter





## Proteinkristallographie

### Nobelpreise für die Aufklärung von Röntgenstrukturen von Biomolekülen:

- 1946 J. B. Sumner (u.a.), Kristallisation von Enzymen
- 1953 DNA-Struktur, Watson & Crick
- 1958 Myoglobin und Haemoglobin, Kendraw & Perutz
- 1958 F. Sanger, Proteinstrukturen, z.B. vom Insulin
- 1962 J. C. Kendrew, M. F. Perutz, Strukturen von Globulin-Proteinen
- 1964 D. Crowfoot-Hodgkin, Kristallstrukturbestimmung biologisch wichtiger Substanzen
- 1982 A. Klug, Kristallographische Methoden zur Strukturbestimmung von Proteinen
- 1985 H. A. Hauptman, J. Karle, Direkte Methoden zur Strukturlösung
- 1988 J. Deisenhofer, R. Huber, H. Michel, Strukturbestimmung des photosynthetischen Reaktionszentrums
- 2000 Röntgenstruktur der Ribosom-Untereinheit



**„Normale“ Molekülstruktur:**

**Gitterkonstanten ~10 – 35 Å**

**Anzahl Reflexe < 20 000**

**Anzahl Atome in Elementarzelle:**

**~50 – 100**

**Molekülmassen: ~500 – 3 000 g/mol**

**Proteinstruktur:**

**Gitterkonstanten ~100 – 4 000 Å**

**Anzahl Reflexe > 200 000**

**Anzahl Atome in Elementarzelle:**

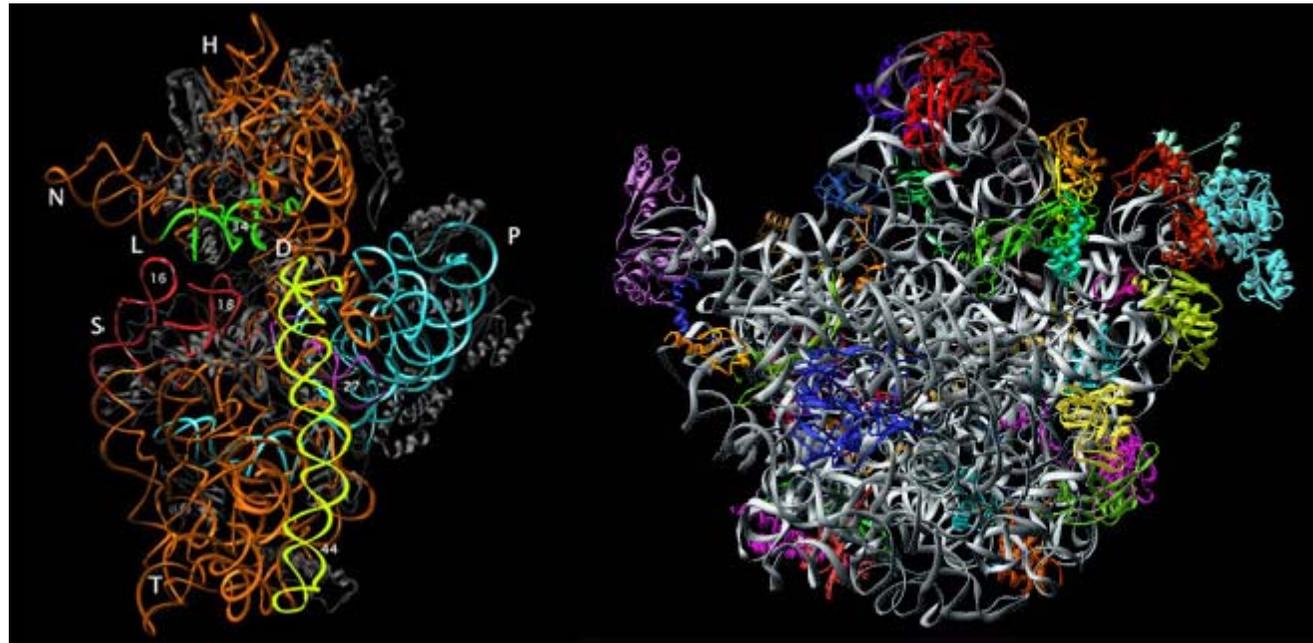
**~1000 – 25 000**

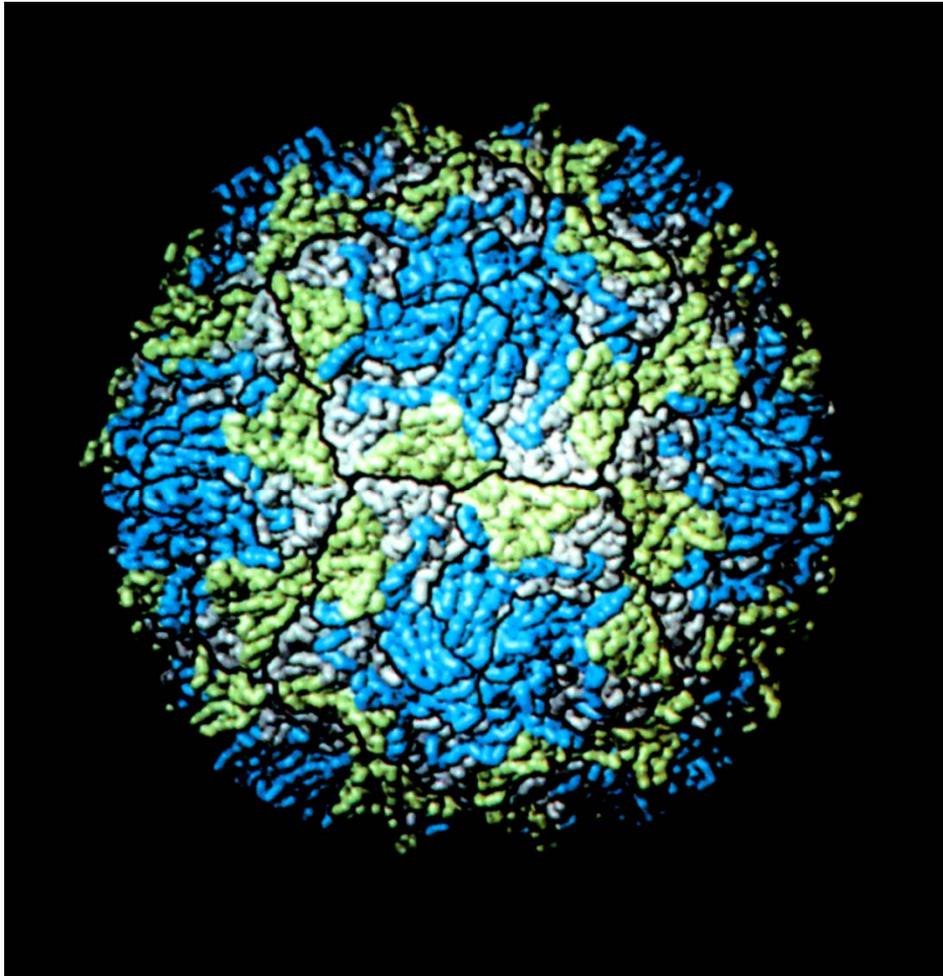
**Molekülmassen: > 30 000 g/mol**

**Lösung von Proteinstrukturen mittels Patterson- oder Direkter Methoden nicht möglich: Isomorpher Ersatz: Schweratomderivate**

**Messung mittels Synchrotronstrahlung**

**Experimentelle Schwierigkeit: Kristallzüchtung !**





**Struktur des Poliovirus,  
orthorhombisch,  $P2_12_12$**

**Volumen der Elementar-zelle:  
 $4.4 \times 10^{11} \text{ \AA}^3$ , enthält 2  
Viruspartikel auf einer 2-  
zähligen Drehachse**

**Molmasse:  $8.5 \times 10^6$  Dalton**

**Strukturbestimmung aus  
3.5 Millionen Refl. des nativen  
Virus + 1.1 Mio. Reflexen  
eines Pt-Derivates!**