



UNIVERSITÄT ROSTOCK

**Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
Institut für Chemie
Abteilung Anorganische Festkörperchemie**

Prof. Dr. Martin Köckerling

**Vorlesung
Anorganische Chemie VI – Materialdesign**

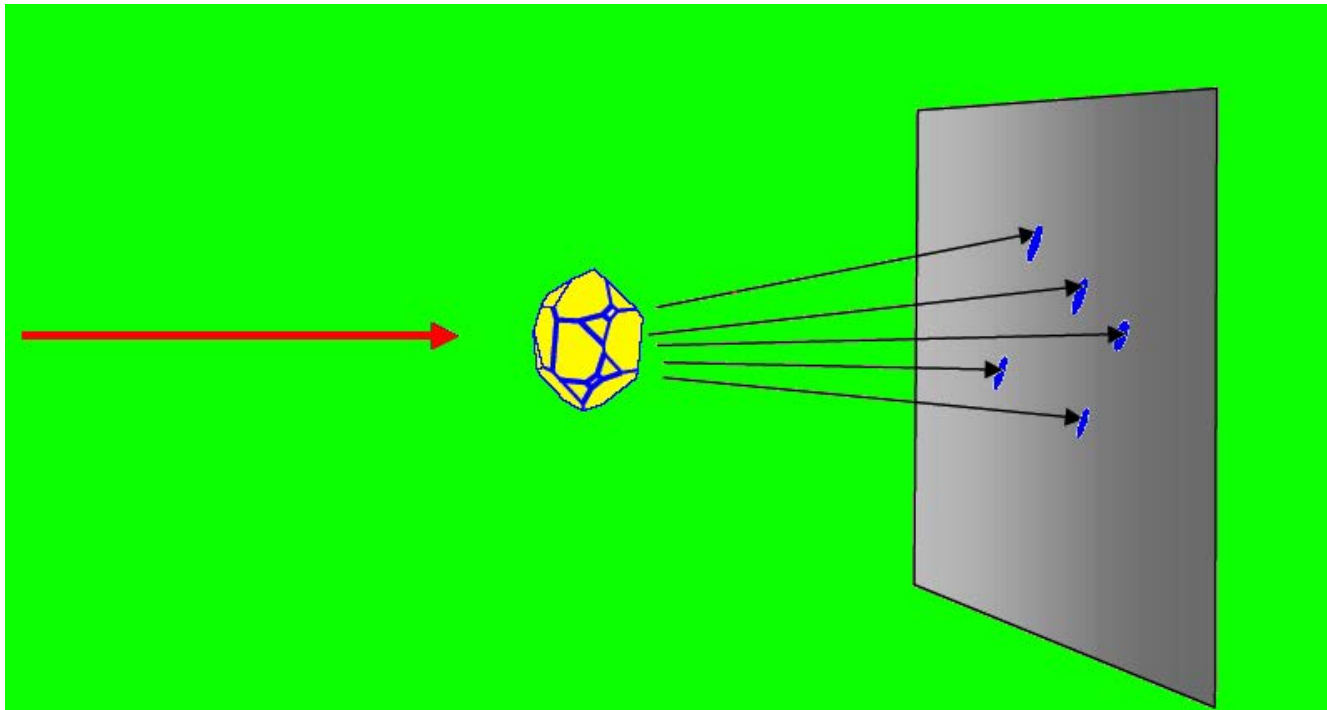
Heute: Röntgen-Einkristall-Strukturanalytik



Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

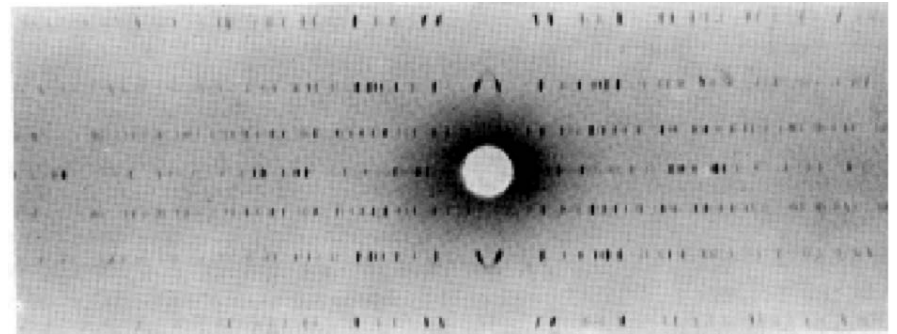
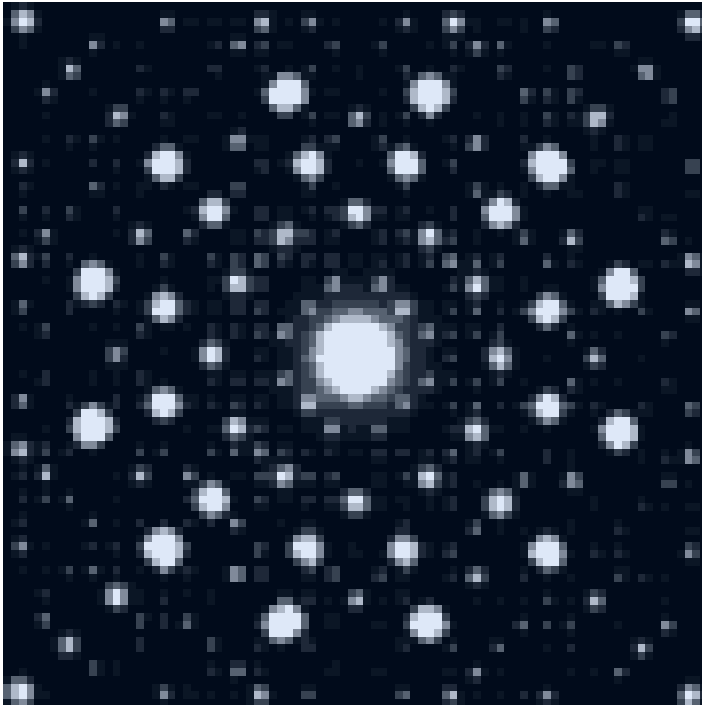
Bestimmung der Struktur einer festen, kristallinen Verbindung.

Das Experiment: Röntgenstrahlung trifft kristalline Substanz:





Das Experiment: Röntgenstrahlung trifft kristalline Substanz



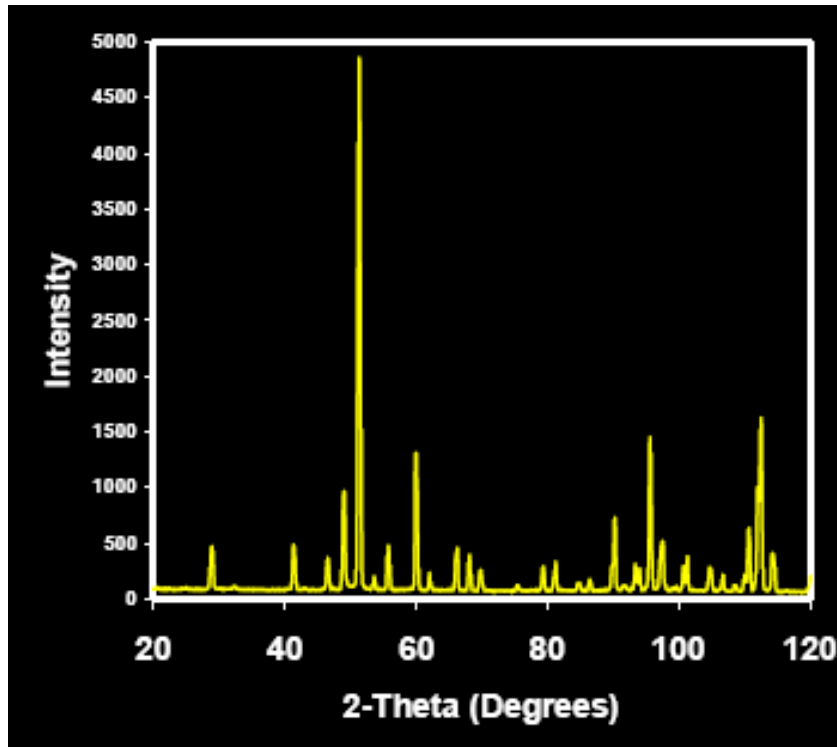
**Beugung von Röntgenstrahlen
an Einkristallen**

**Wechselwirkung von elektromagnetischer
Strahlung mit kristalliner Materie**

**Auswertung der Beugungsphänomene
liefert Strukturinformationen!**



Das Experiment: Röntgenstrahlung trifft kristalline Substanz

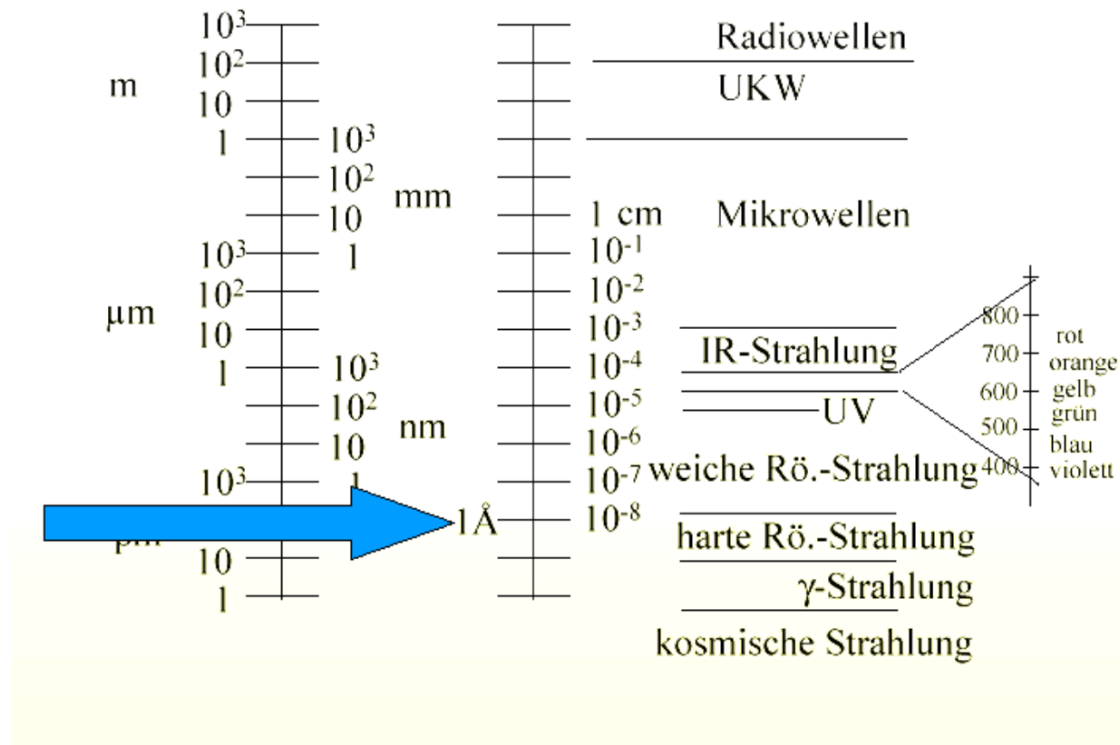


Beugung von Röntgenstrahlen
an kristallinen Pulvern



Röntgenstrahlung

Wellenlängenskala elektromagnetischer Strahlung

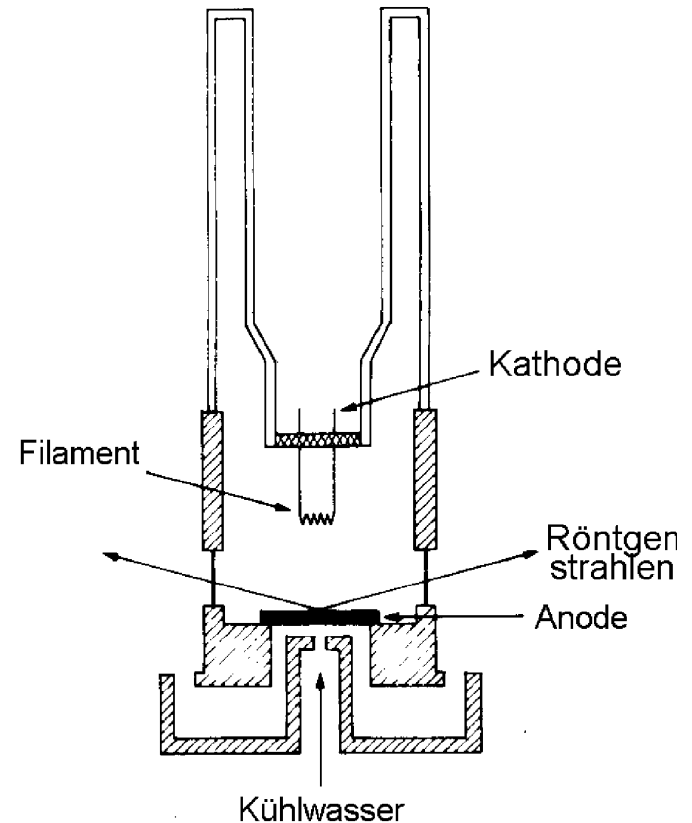
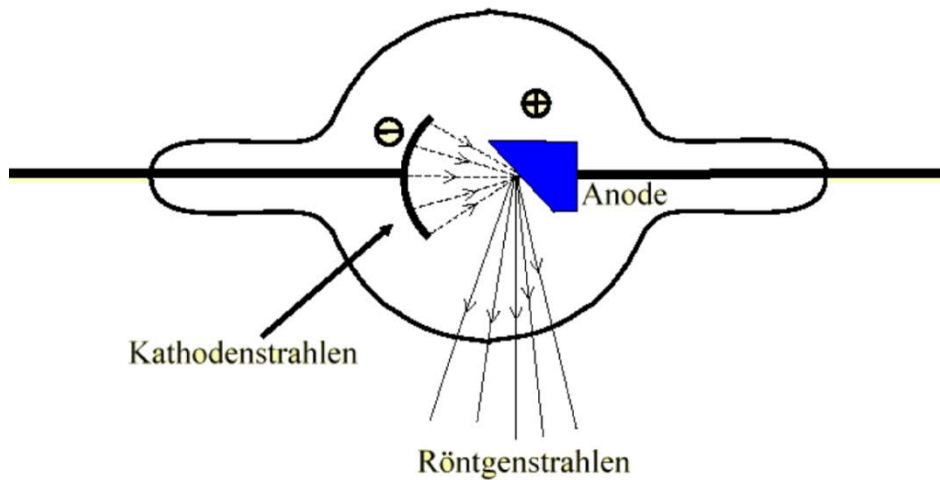


Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlen liegt im Bereich der atomaren Abstände!



Erzeugung von Röntgenstrahlen

Röntgenröhren



Weitere Quellen:

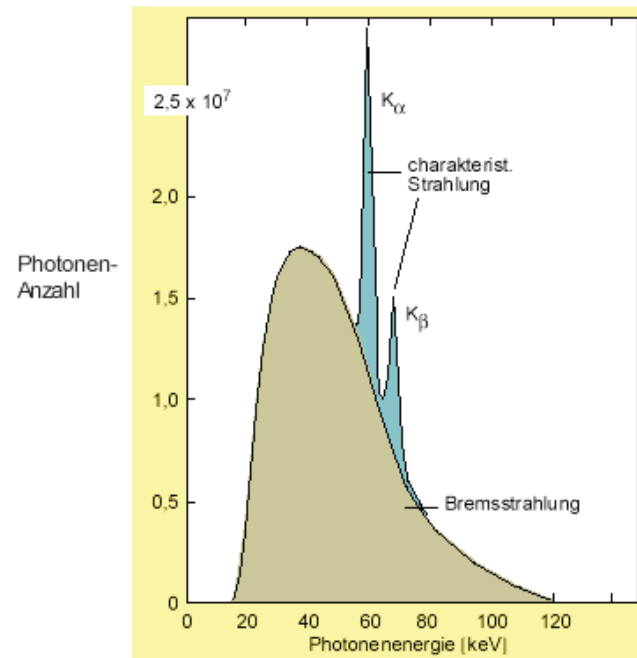
- Radioaktive Elemente
- Drehanoden
- Synchrotronquellen



Erzeugung von Röntgenstrahlen

Bremsstrahlung

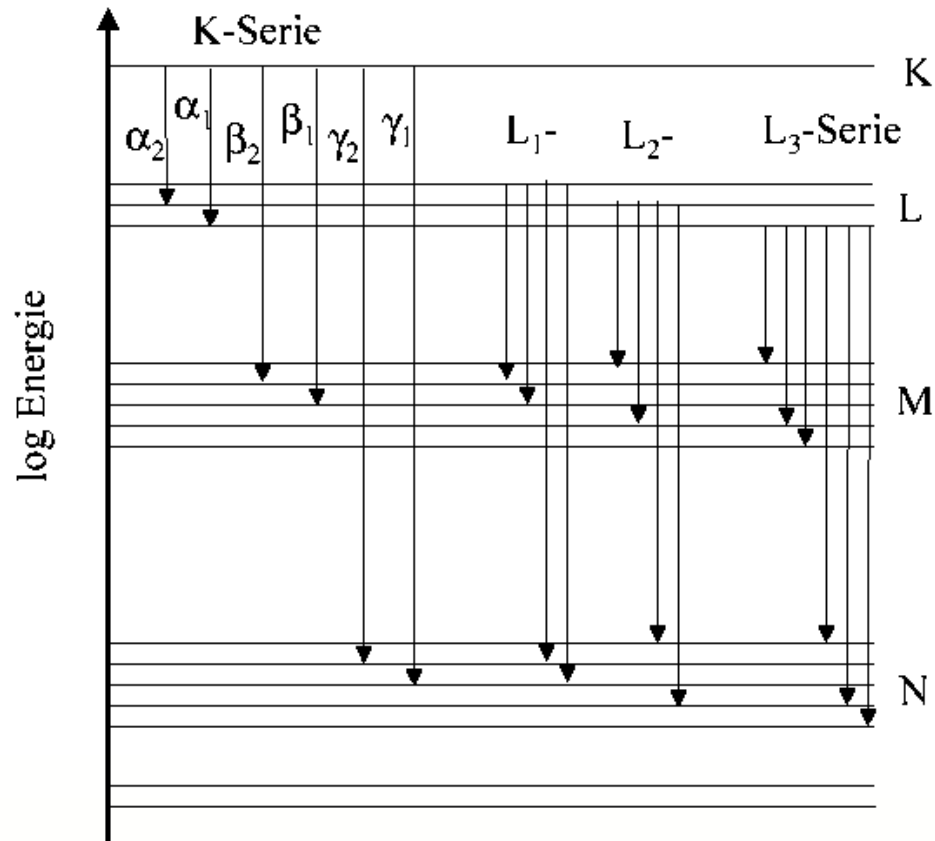
$$h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \Delta E \quad \frac{h \cdot c}{\lambda} = U \cdot e \quad U \cdot \lambda_{\min} = \frac{h \cdot c}{e} = 12.4 \quad (\lambda \text{ in } \text{\AA}; U \text{ in kV})$$





Erzeugung von Röntgenstrahlen

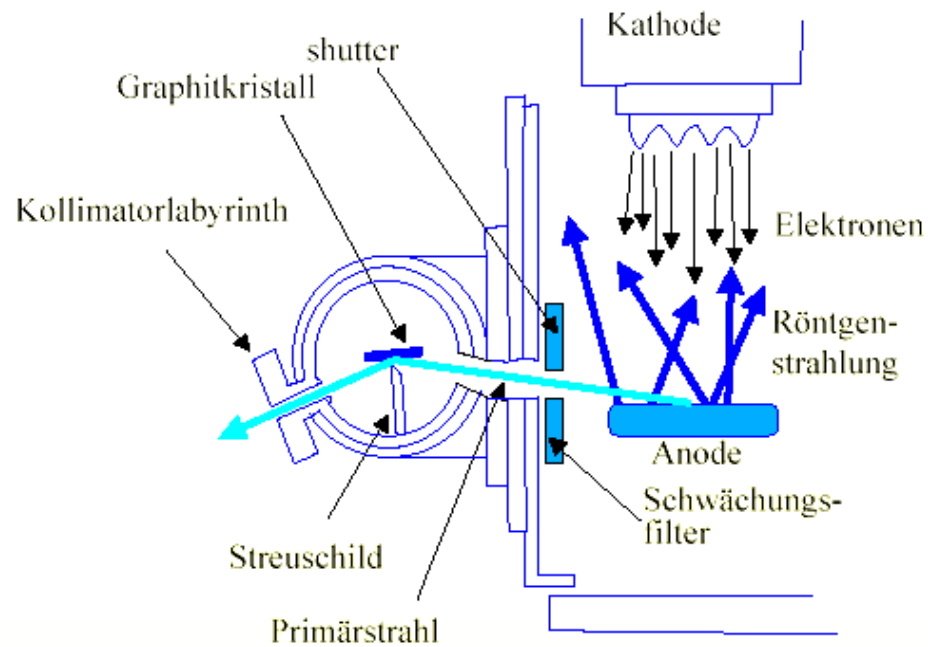
Charakteristische Strahlung





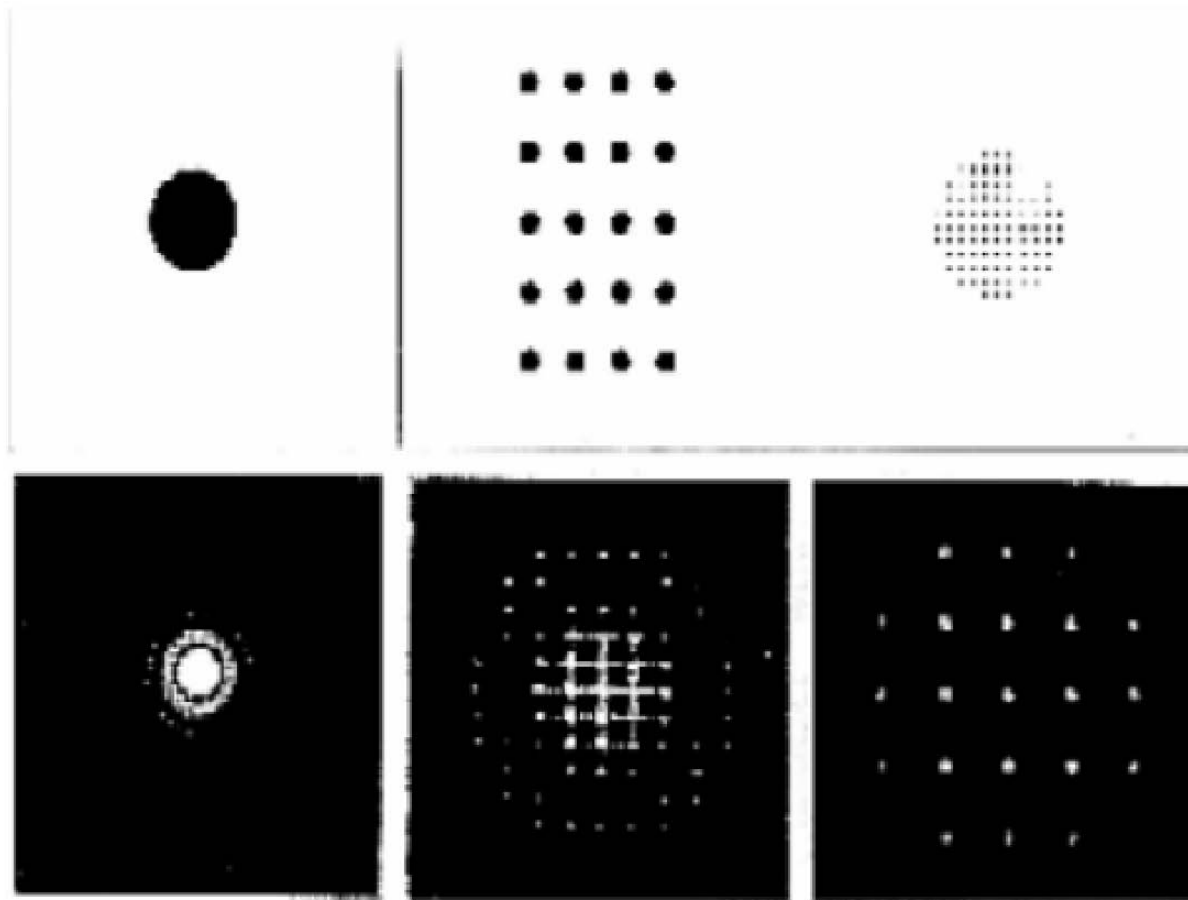
Erzeugung von Röntgenstrahlen

Monochromator



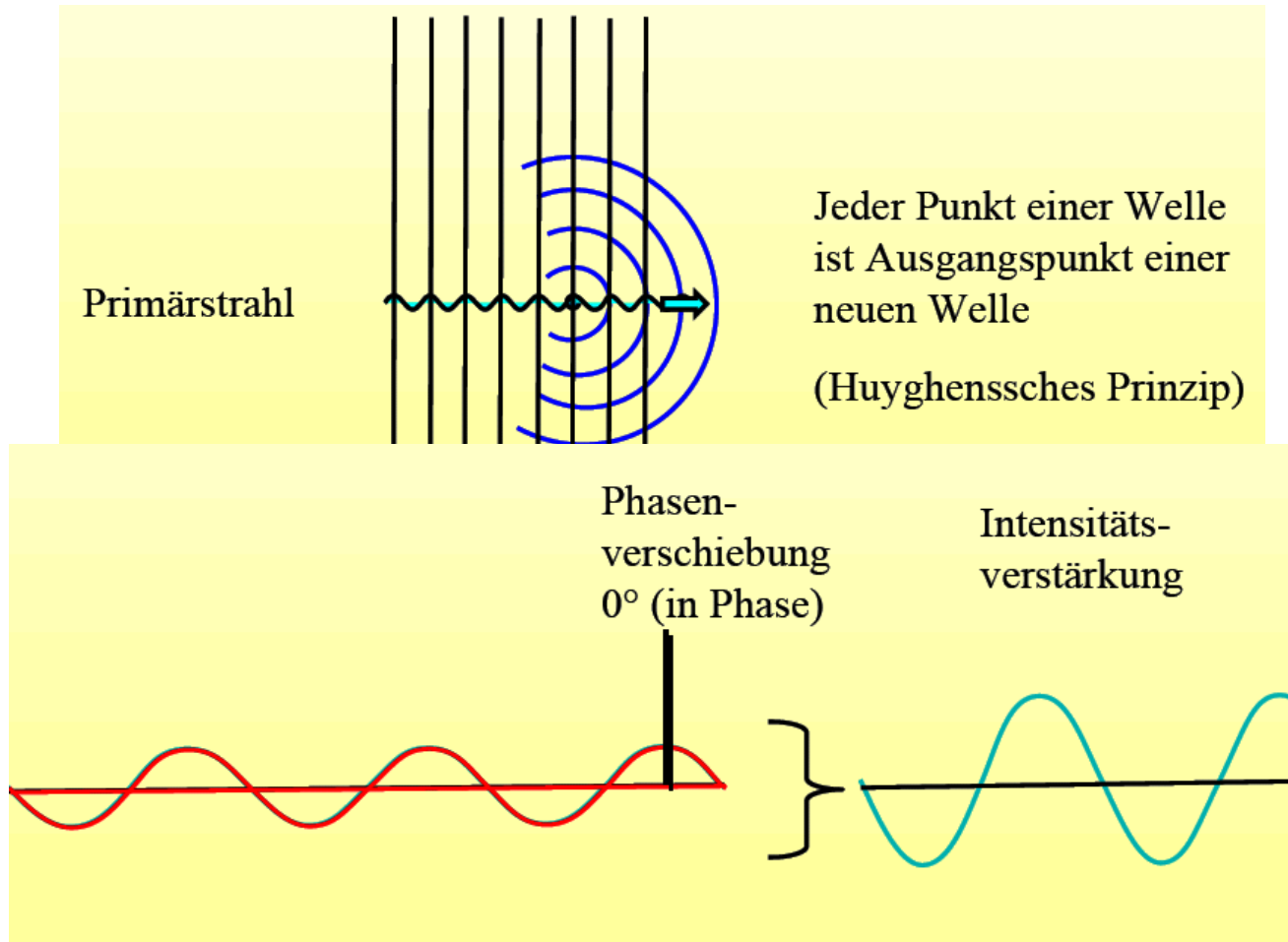


Beugung von Wellenzügen (Licht, Röntgenstrahlung) durch Einkristalle



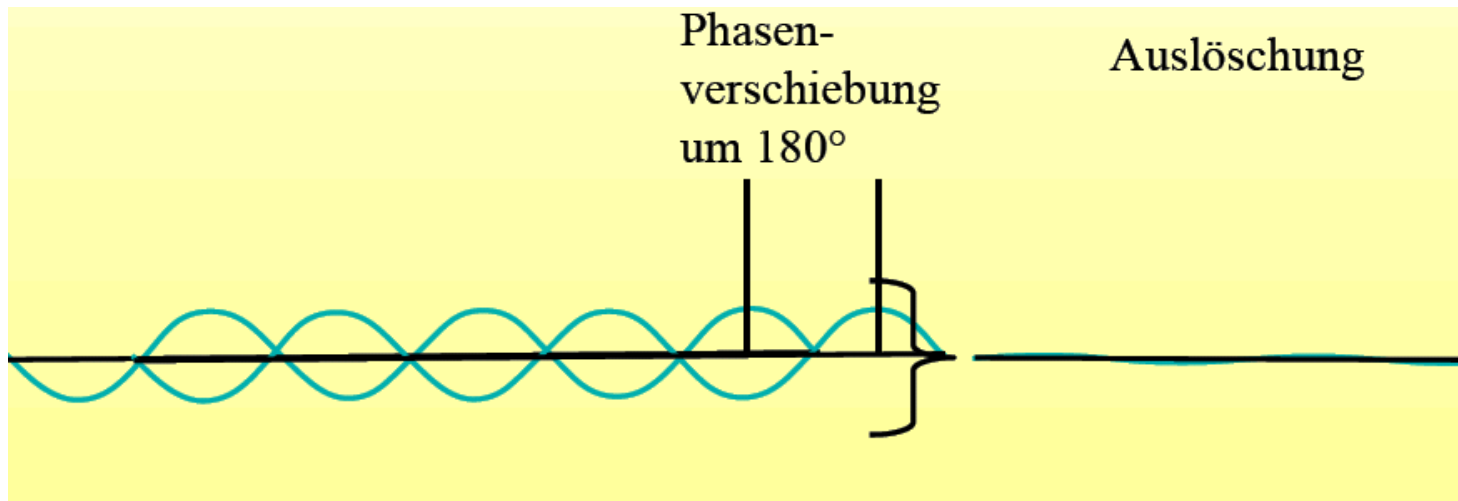
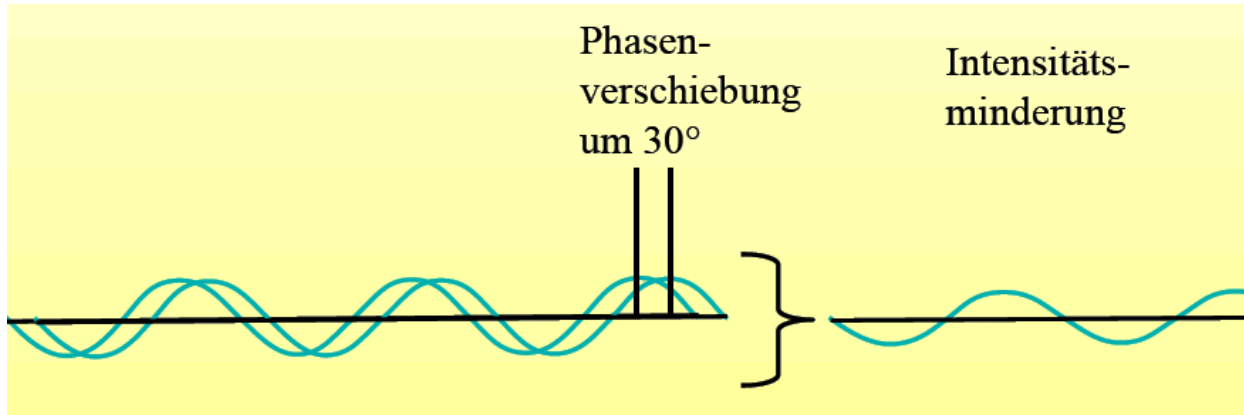


Konstruktive Interferenz



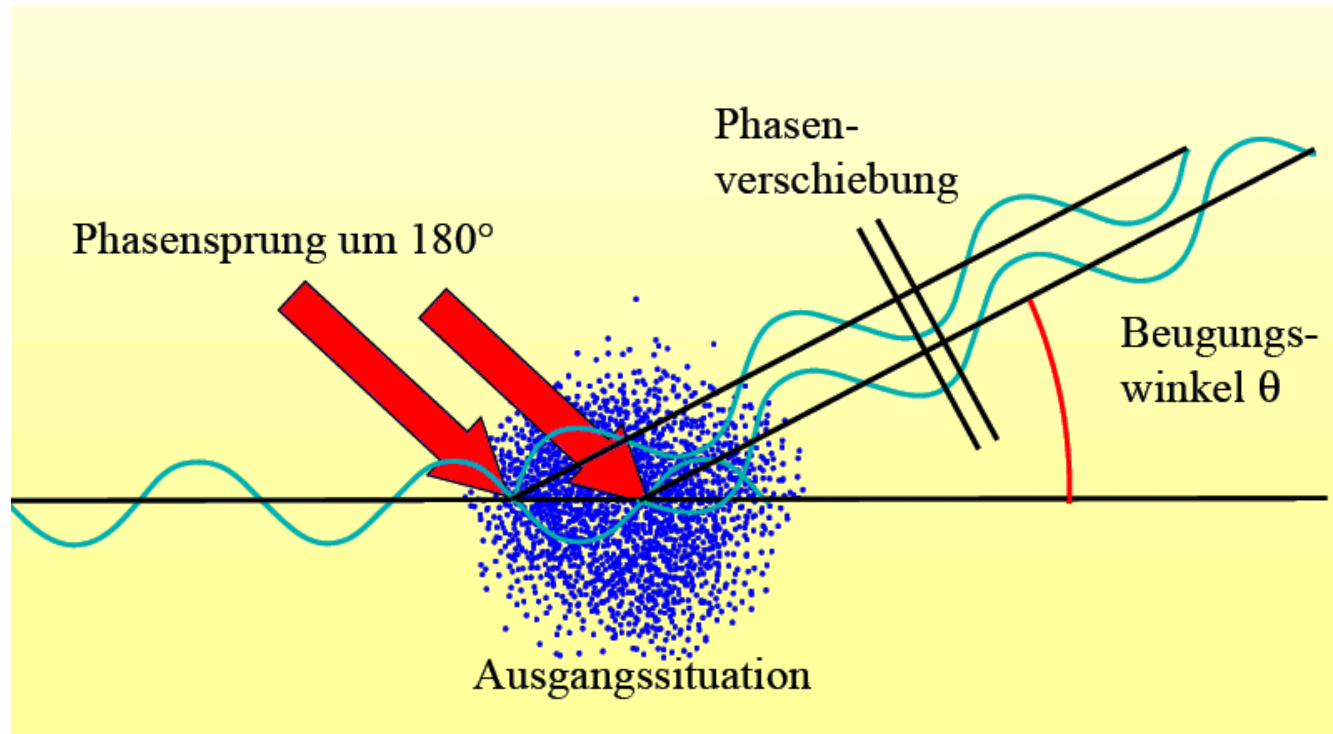


Destruktive Interferenz



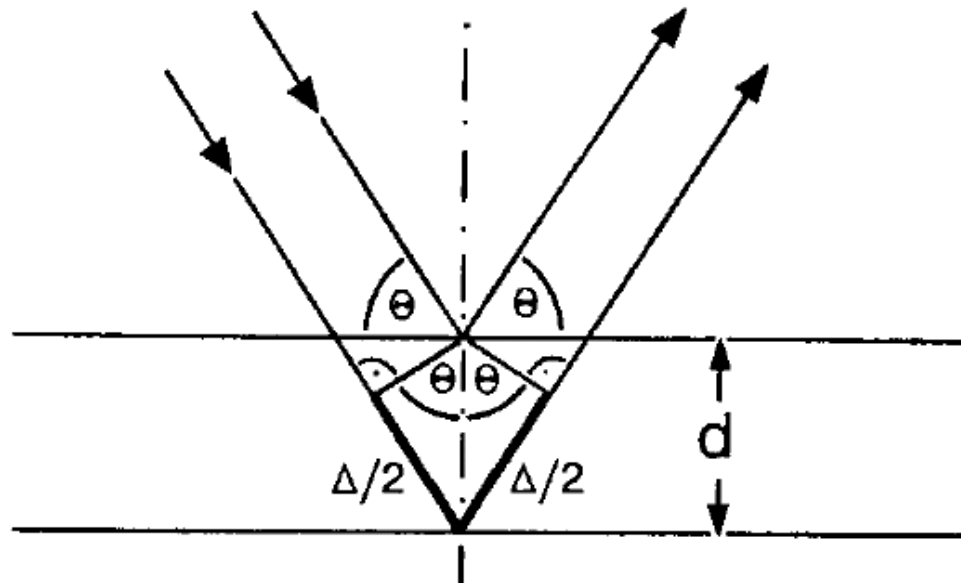


Destruktive Interferenz





Huyghensches Prinzip von Elementarwellen, konstruktive und destruktive Interferenz



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

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



Wichtig: Die Reflexe eines Einkristalls (als Vektoren) stellen selbst wieder ein Gitter dar, welches in reziproken Zusammenhang mit dem realen Kristallgitter steht!

Reziprokes Gitter (nach Ewald)

Die Anordnung von Reflexen z.B. auf einem Röntgenfilm ist eine direkte Projektion des reziproken Gitters.

Das Röntgenbild einer kristallinen Substanz ist für die jeweilige Substanz so charakteristisch wie der Fingerabdruck für einen Menschen!



Zwischen realem und reziproken Gitter besteht folgender Zusammenhang

Metrik der Elementarzelle des direkten Gitters:

$$\vec{a} \quad \vec{b} \quad \vec{c} \quad \text{und} \quad \alpha, \beta, \gamma, \quad \text{Volumen} \quad V = \vec{a} \cdot [\vec{b} \cdot \vec{c}]$$

Metrik der Elementarzelle des reziproken Gitters:

$$\vec{a}^* \quad \vec{b}^* \quad \vec{c}^* \quad \text{und} \quad \alpha^*, \beta^*, \gamma^*, \quad \text{Volumen} \quad V \cdot V^* = 1$$

und es gelten die Zusammenhänge:

$$\vec{a}^* = 1/V [\vec{b} \quad \vec{c}],$$

d. h. \vec{a}^* ist senkrecht \vec{b} und \vec{c}

$$\vec{b}^* = 1/V [\vec{a} \quad \vec{c}],$$

d. h. \vec{b}^* ist senkrecht \vec{a} und \vec{c}

$$\vec{c}^* = 1/V [\vec{a} \quad \vec{b}],$$

d. h. \vec{c}^* ist senkrecht \vec{a} und \vec{b}



Intensitäten

Darstellung einer Welle durch die Euler'sche Formel:

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

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

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

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

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

reelle Größe



Fouriersummmation

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

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

?

Phasenproblem:
Phasen sind aus den Daten nicht direkt erhältlich

Mögliche Strukturlösungen durch

- Direkte Methoden
- Patterson-Methoden

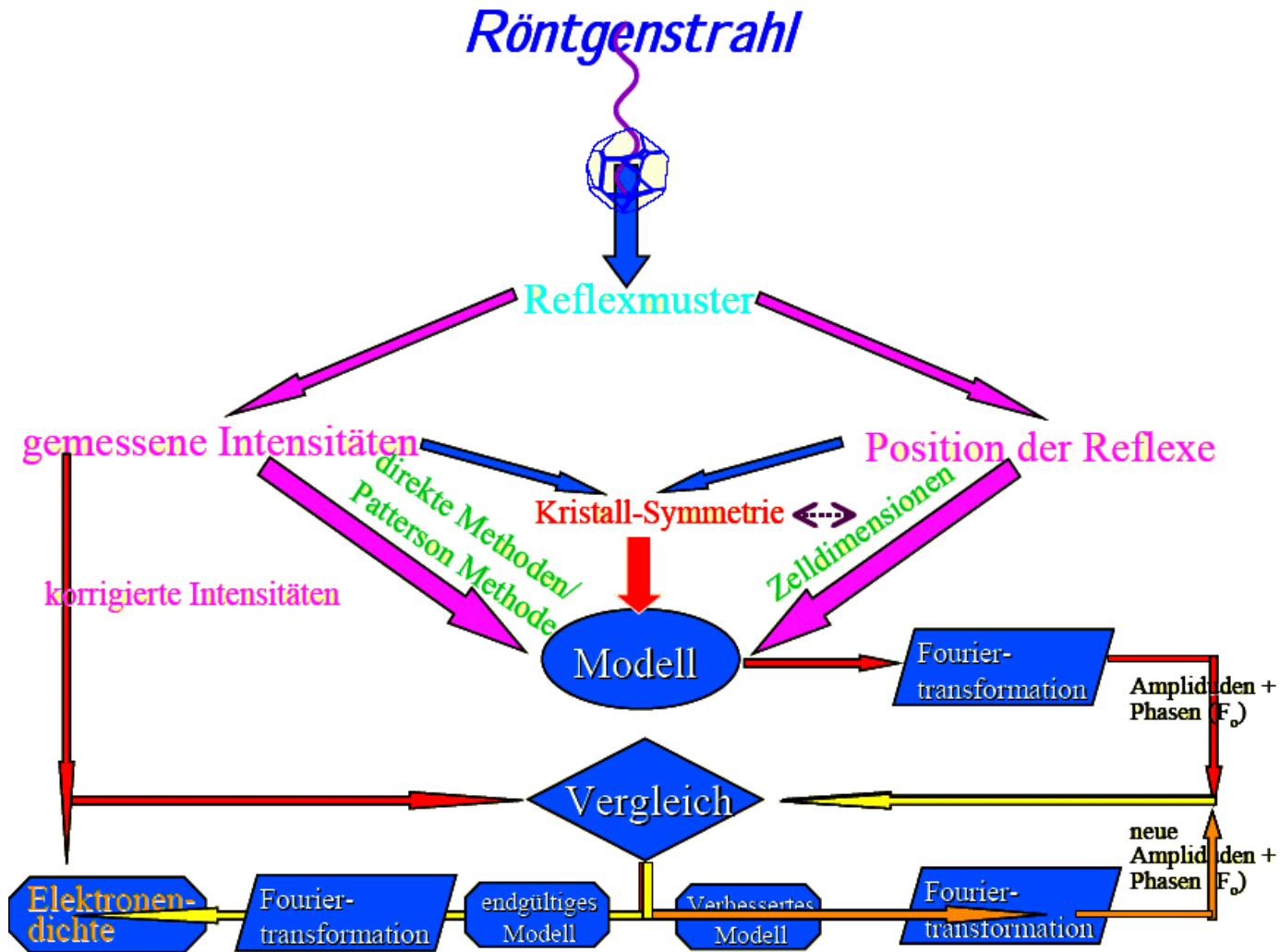


Röntgenstrukturanalyse:

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:

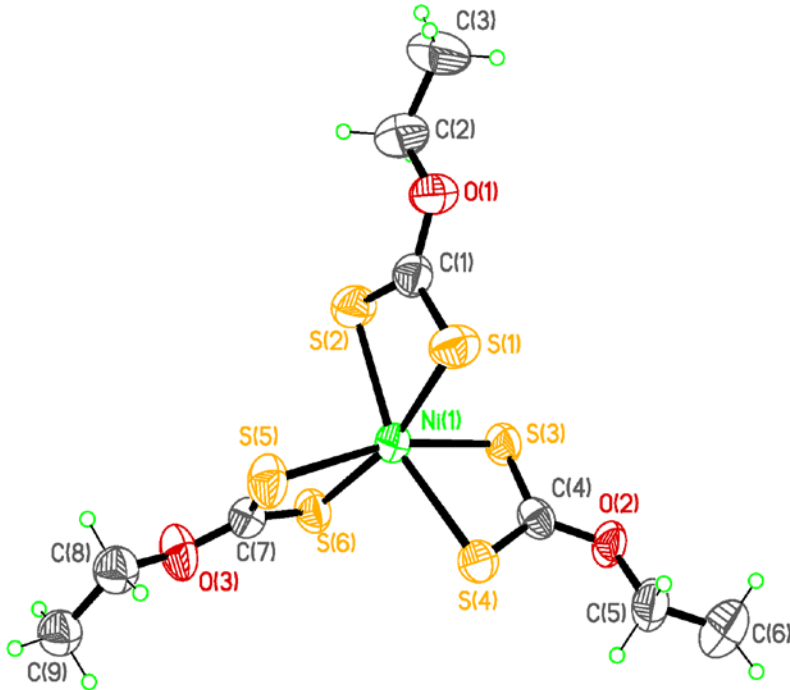
$$a = 10.568(3), b = 21.573(5), c = 11.645(3) \text{ \AA}$$

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

6131 Reflexe

$$R1 = 0.0669$$

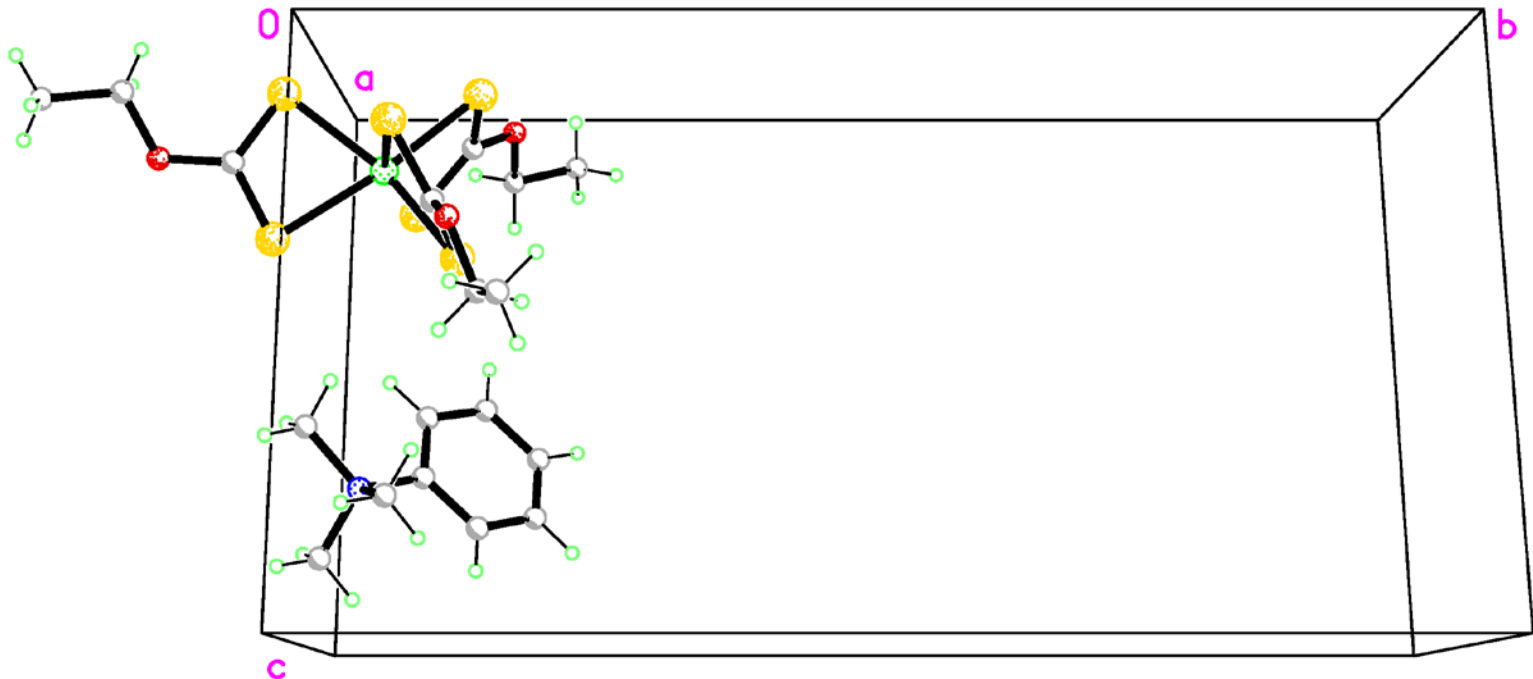
$$\text{Ni1-S1 } 2.423(2) \text{ \AA}, \text{ Ni1-S2 } 2.436(2) \text{ \AA}, \\ \text{N1-C10 } 1.499(8) \text{ \AA}$$



Werte in Klammern: Standardfehler!

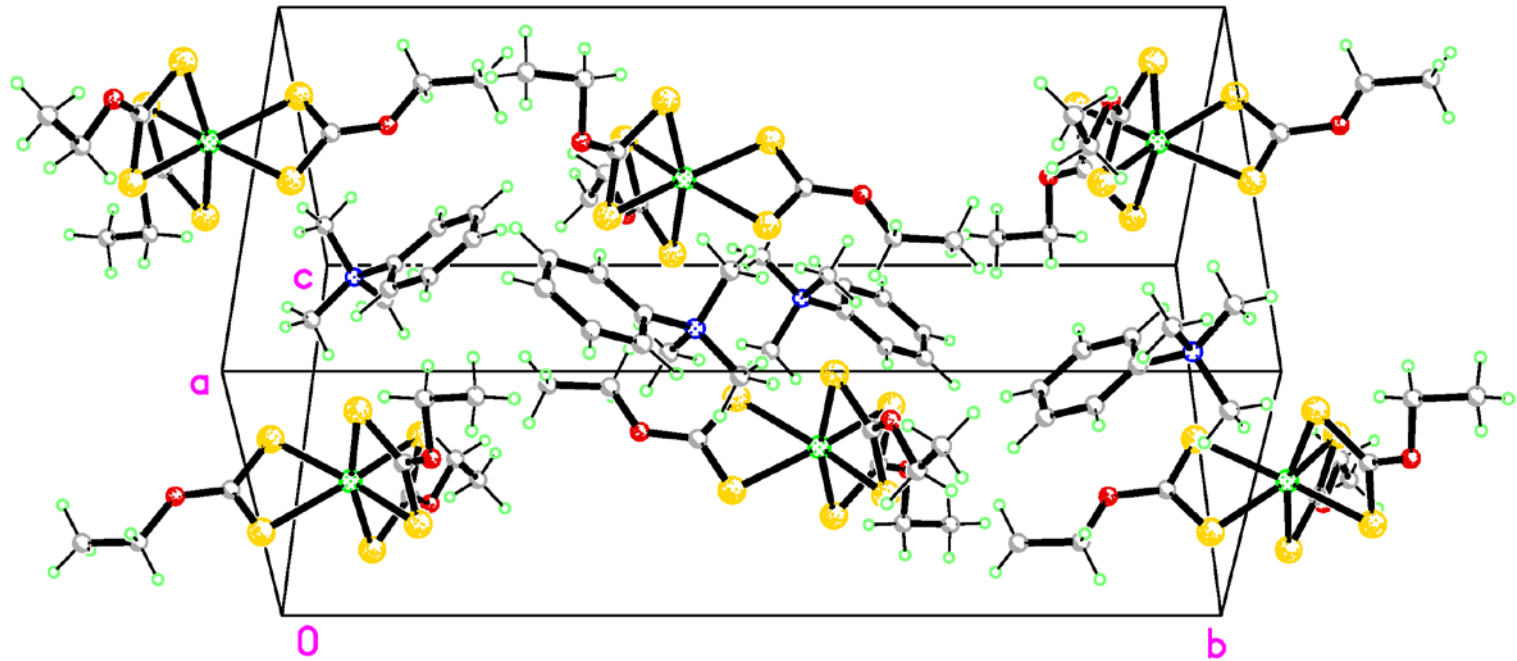


Beispiel: Nickel-tris-xanthat



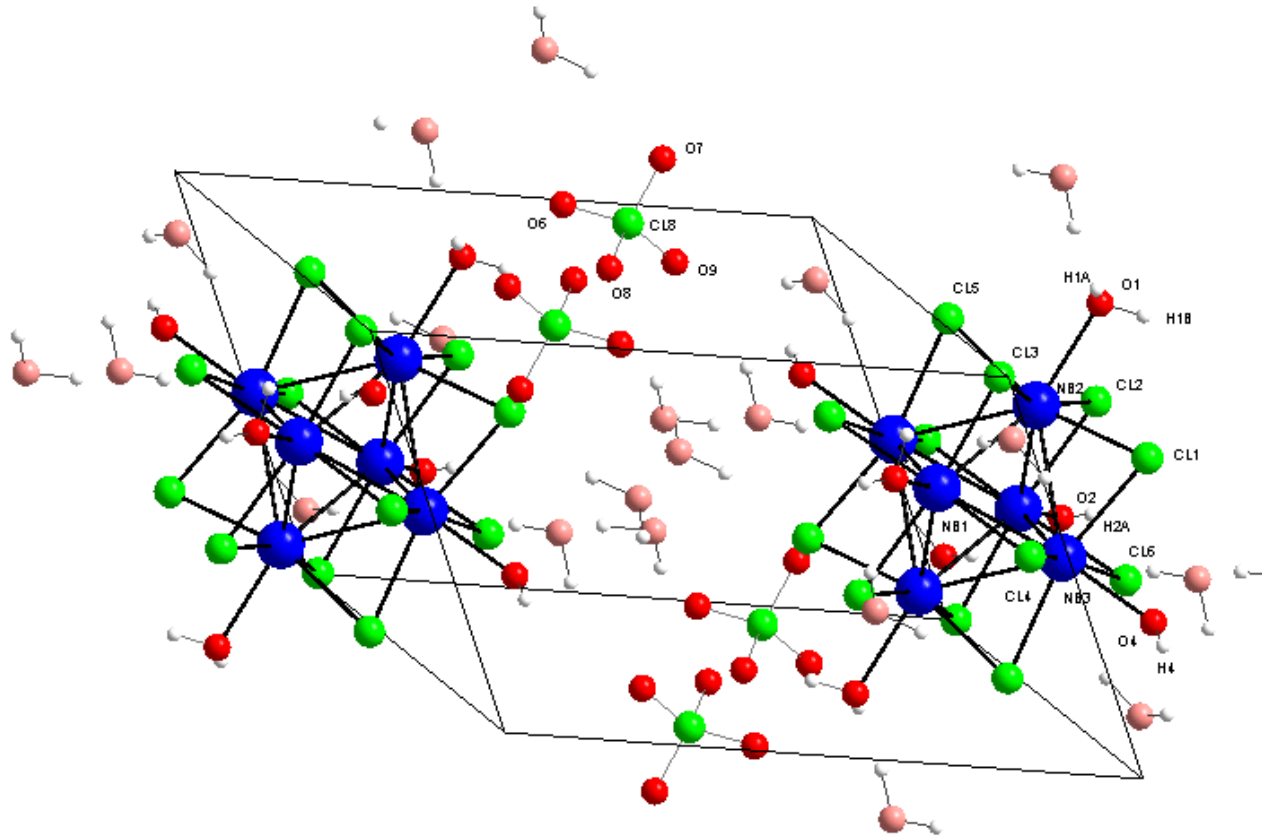


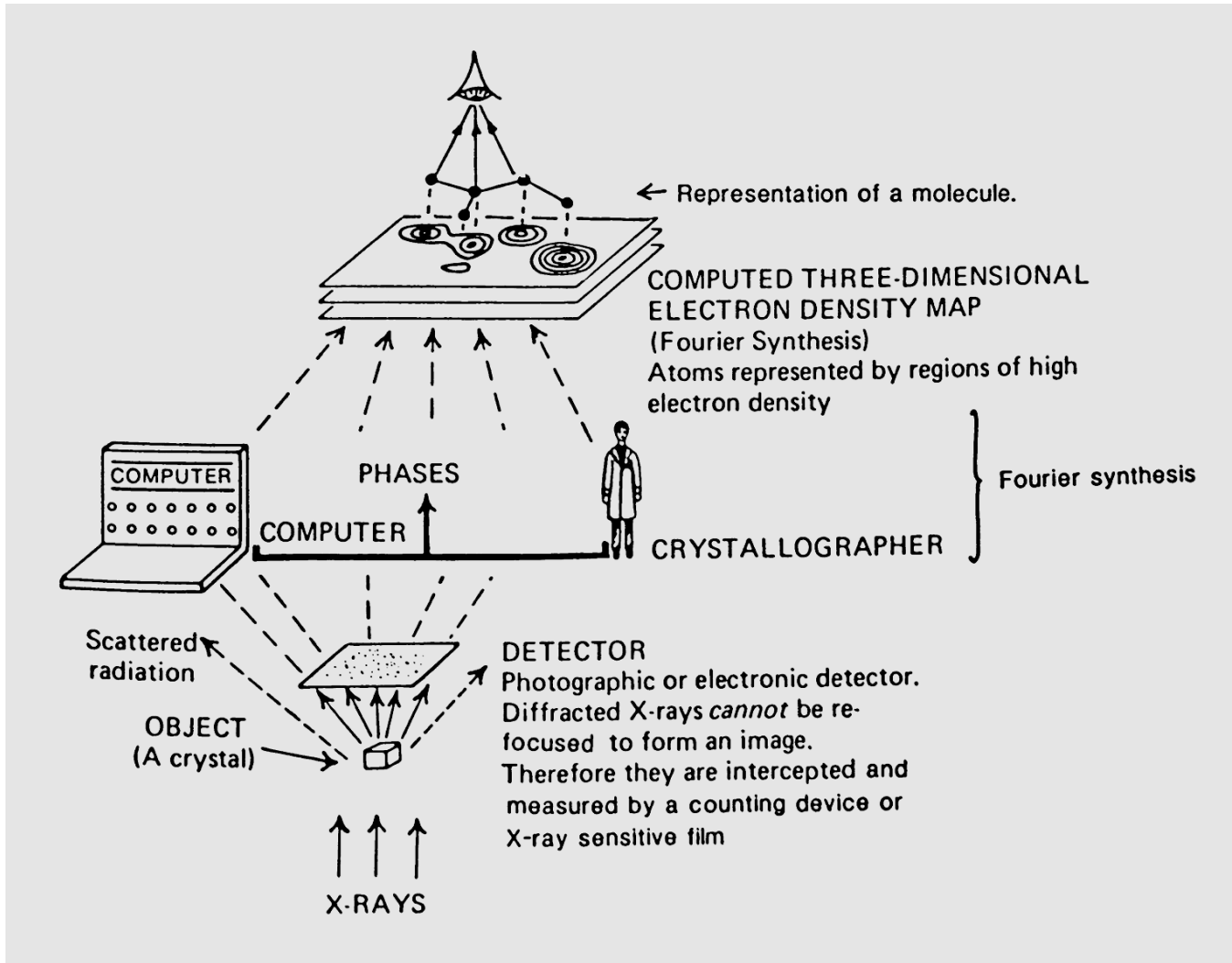
Beispiel: Nickel-tris-xanthat

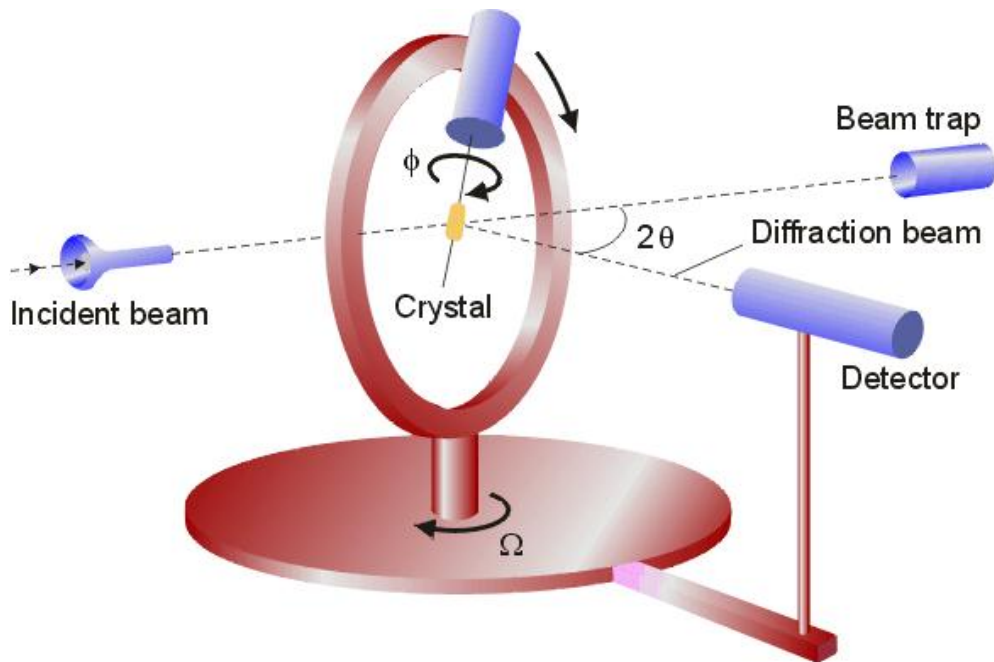




Beispiel: $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$











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 !!

