

# Kristallstrukturanalyse bzw. -bestimmung

Analyse bzw. Bestimmung der Kristall- und Molekülstruktur fester Stoffe heißt:

Bestimmung

- der **Geometrie** (Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ )
- der **Symmetrie** (Raumgruppe)
- des **Inhalts** (Art, Lage  $x_j$ ,  $y_j$ ,  $z_j$  und thermische Parameter  $B_j$  der Atome  $j$ )

der **Elementarzelle** einer kristallinen Verbindung sowie deren **Analyse/Interpretation** hinsichtlich chemisch/physikalischer Fragestellungen

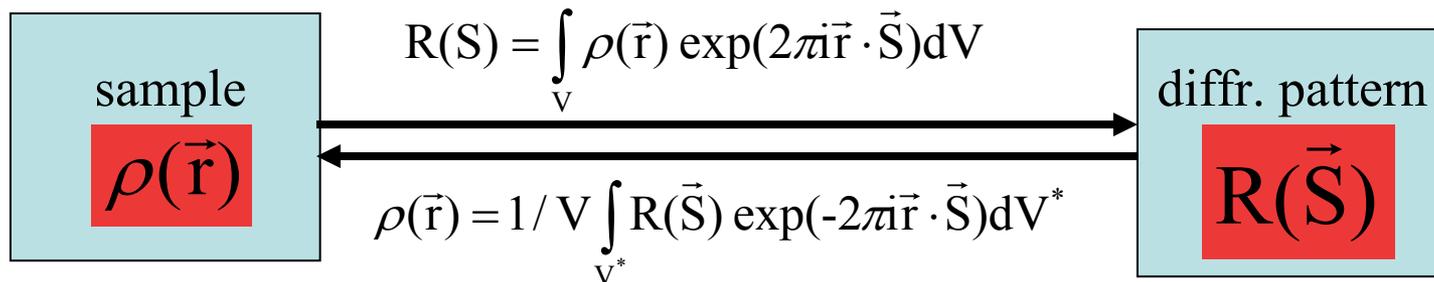
# Kristallstrukturanalyse bzw. -bestimmung

Sie beruht auf der Streuung elektromagnetischer Strahlung oder von Neutronen geeigneter Energien/Geschwindigkeiten/Wellenlängen, und man benötigt:

- eine kristalline Probe (Pulver oder **Einkristall** ( $V \sim 0.01 \text{ mm}^3$ )),
- eine passende **elektromagnetische Strahlung** ( $\lambda \sim 10^{-10} \text{ m}$ ),
- Kenntnisse über Eigenschaften und **Streuung der Strahlung**,
- Kenntnisse über Struktur und **Symmetrie von Kristallen**,
- ein **Diffraktometer** (mit Punkt- oder Flächendetektor),
- einen leistungsfähigen Rechner mit den erforderlichen **Programmen zur Lösung, Verfeinerung, Analyse und Visualisierung** der Kristall-/Molekülstruktur,
- chemisch/physikalische Kenntnisse zur **Interpretation** der Ergebnisse.

# Kristallstrukturanalyse bzw. -bestimmung

Bei der Bestrahlung eines Stoffes mit elektromagn. Strahlung oder Neutronen geeigneter Wellenlänge wird ein kleiner Teil der Primärstrahlung an den Atomen/Ionen/Molekülen der Probe **elastisch** ( $\Delta E = 0$ ) und **kohärent** ( $\Delta\phi = \text{konstant}$ ) in alle Raumrichtungen **gestreut**. Das dabei durch Überlagerung der Streuwellen resultierende **Streu-/Beugungsbild** **R** kann als **Fouriertransformierte** der **Elektronen-/Streudichteverteilungsfunktion**  $\rho$  der Probe beschrieben werden und vice versa.

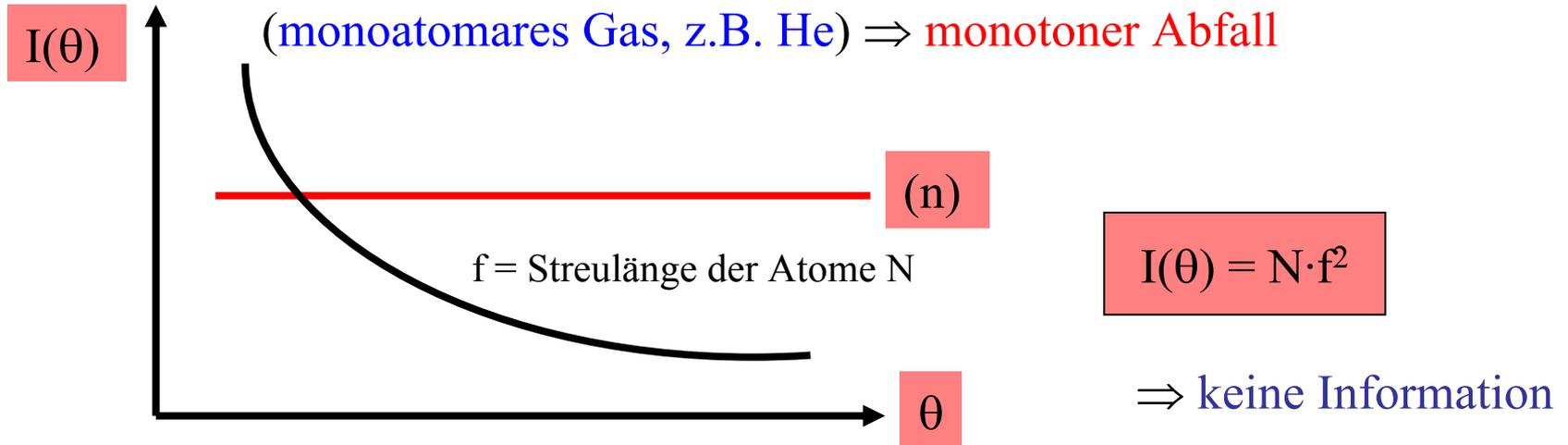


Das resultierende **Streubild** hängt vom **Ordnungsgrad** der Probe ab:

# Röntgen-(Neutronen-)Streuung an einer amorphen Probe

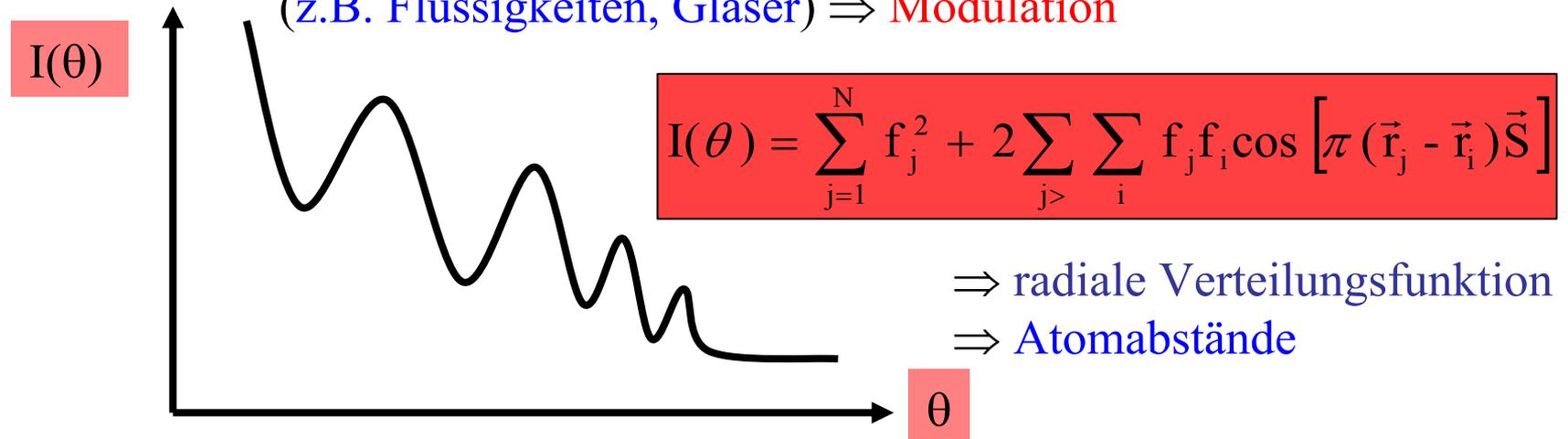
keine Fernordnung, keine Nahordnung

(monoatomares Gas, z.B. He)  $\Rightarrow$  **monotoner Abfall**

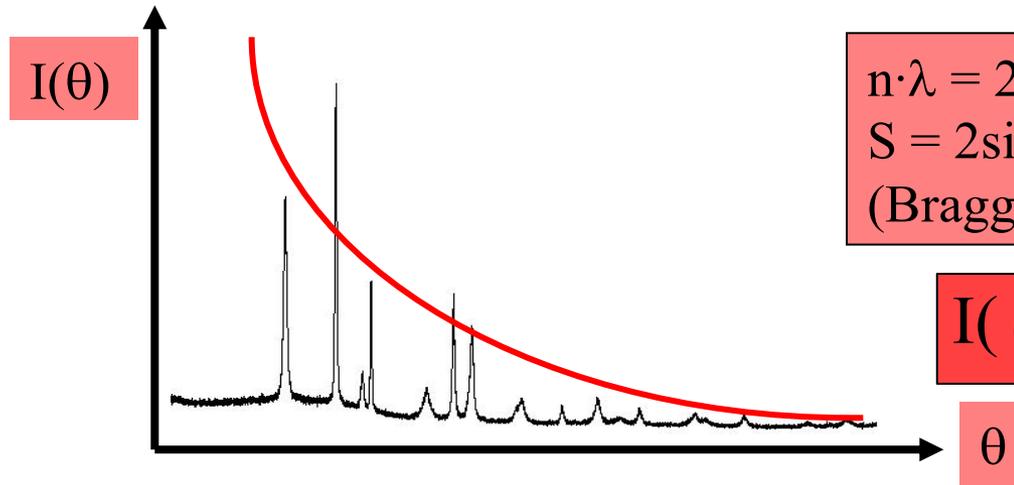


keine Fernordnung, aber Nahordnung

(z.B. Flüssigkeiten, Gläser)  $\Rightarrow$  **Modulation**



# Röntgen-(Neutronen-)Streuung an einer kristallinen Probe



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

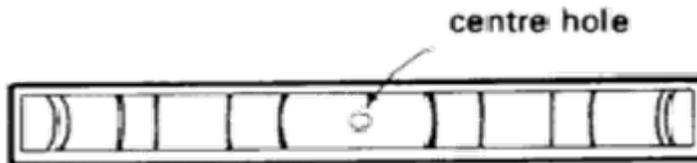
$$S = 2 \sin \theta_{hkl} / \lambda = 1/d_{hkl} = H$$

(Bragg-Gleichung)

$$I(\theta) = f(f_j, \vec{r}_j)$$

Kristallpulver

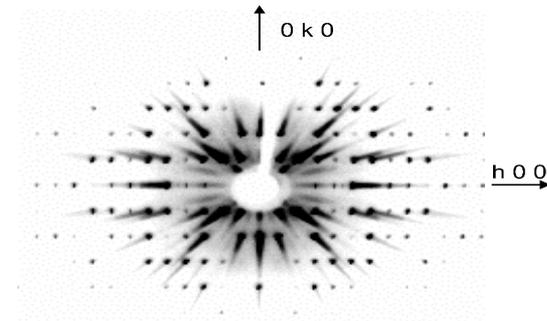
Orientierung statistisch,  $\lambda$  fest  
 $\Rightarrow$  Interferenzkegel



Debye-Scherrer-Diagramm

Einkristall

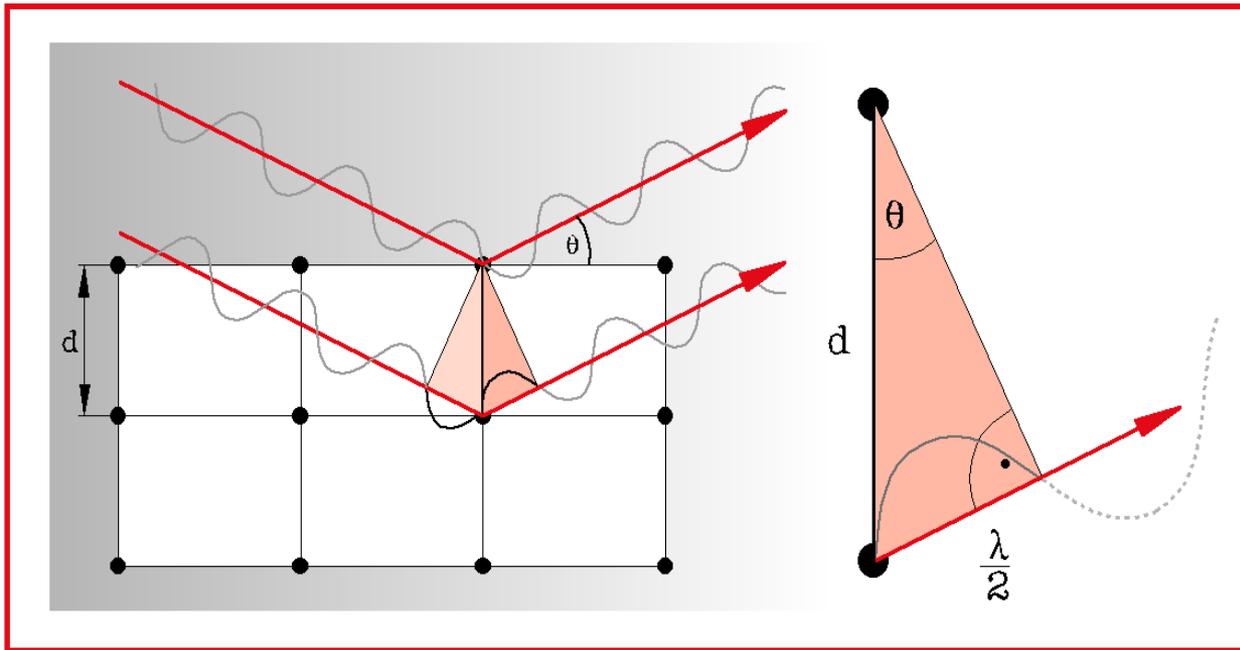
Orientierung oder  $\lambda$  variabel  
 $\Rightarrow$  Interferenzpunkte (Reflexe)



Präzessions-Diagramm

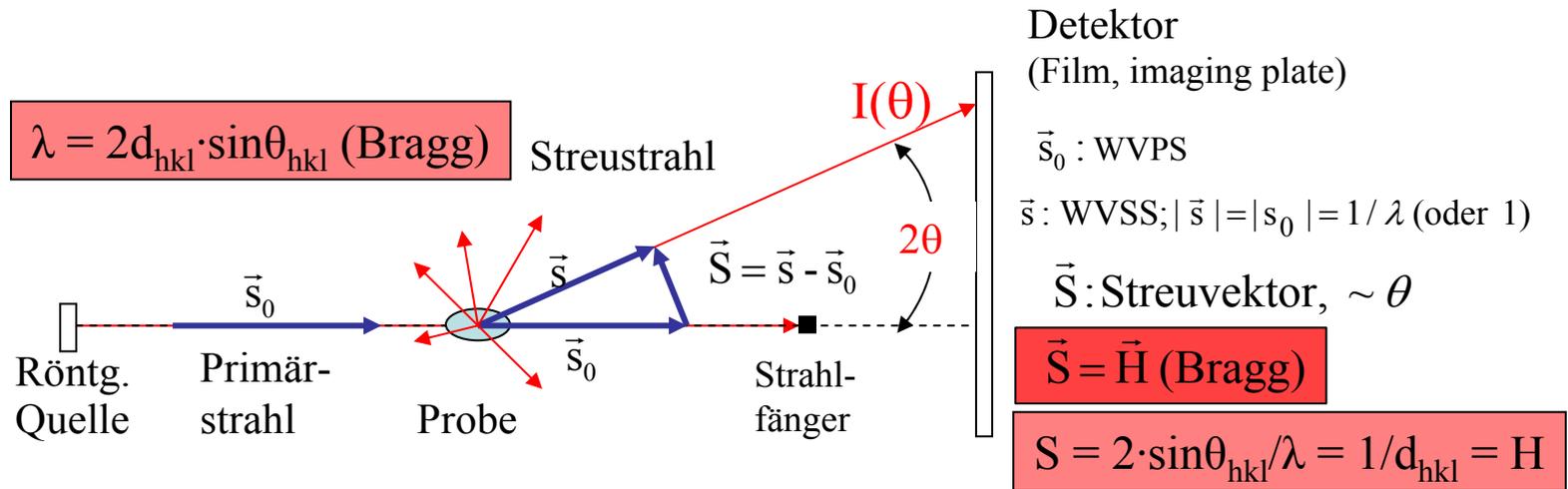
# Streuung von Röntgenstrahlen an kristallinen Proben (Einkristall/Kristallpulver)

Die von einem Kristall gestreute Röntgenstrahlung wird nur für die Strahlen nicht vollständig ausgelöscht, die „in Phase“ sind.  $R(S)$  und  $I(\theta)$  sind also periodische Funktionen aus „Bragg-Reflexen“.

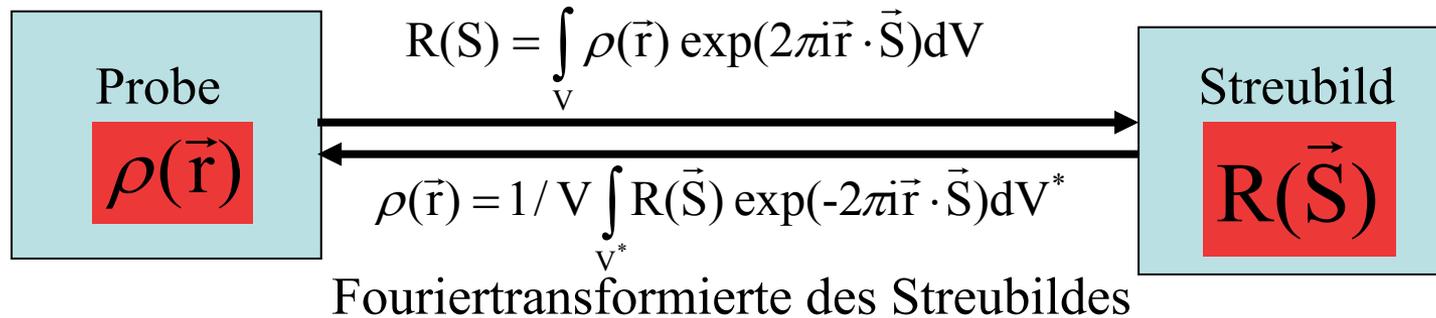


**Bragg-Gleichung:  $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$  bzw.  $\lambda = 2d(hkl) \cdot \sin\theta(hkl)$**

# Streuung von Röntgenstrahlen an kristallinen Proben



## Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung



$V$  : Probenvolumen  $\vec{r}$  : Raumvektor  $R$  : Streuamplitude

$\vec{S}$  : Streuvektor = Vektor im Fourier- (Impuls-) Raum,  $|R(S)|^2 \approx I(\theta)$  bzw.  $I(hkl)$

Geometrie, Symmetrie, Art/Verteilung (Lagekoordinaten) der Atome in der Elementarzelle

# Kristallstrukturanalyse bzw. -bestimmung

Kristall-/Molekülstrukturbestimmung fester Stoffe heißt also:

Bestimmung

- der **Geometrie** (Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ )
- der **Symmetrie** (Raumgruppe)
- des **Inhalts** (Art, Lage  $x_j$ ,  $y_j$ ,  $z_j$  und thermische Parameter  $B_j$  der Atome  $j$ )

**der Elementarzelle** einer kristallinen Verbindung aus ihrem Streu-/Beugungsbild  **$R(S)$  bzw.  $I(\theta)$  bzw.  $I(hkl)$** .

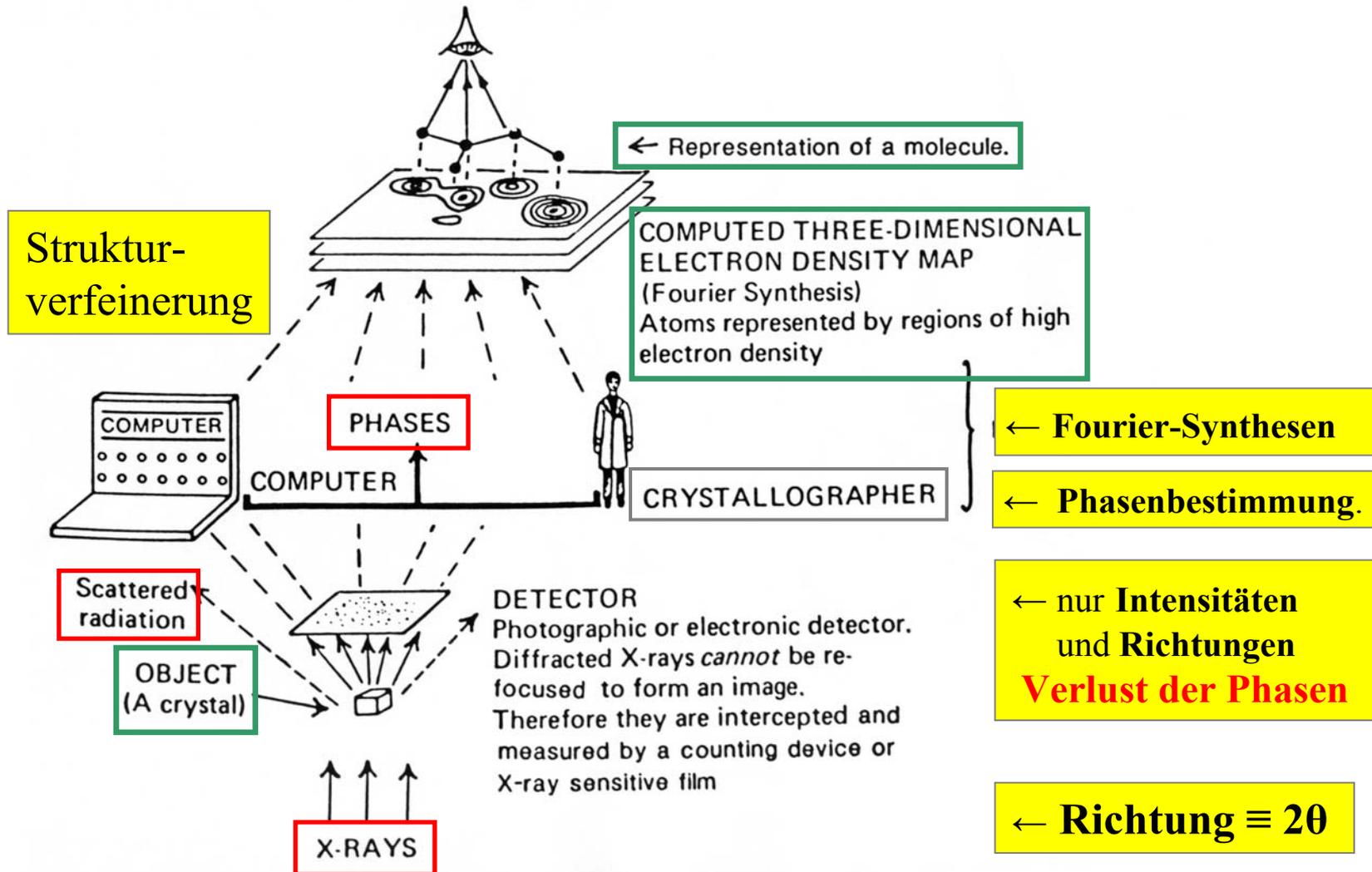
Wie geht das?

# Kristallstrukturanalyse bzw. -bestimmung

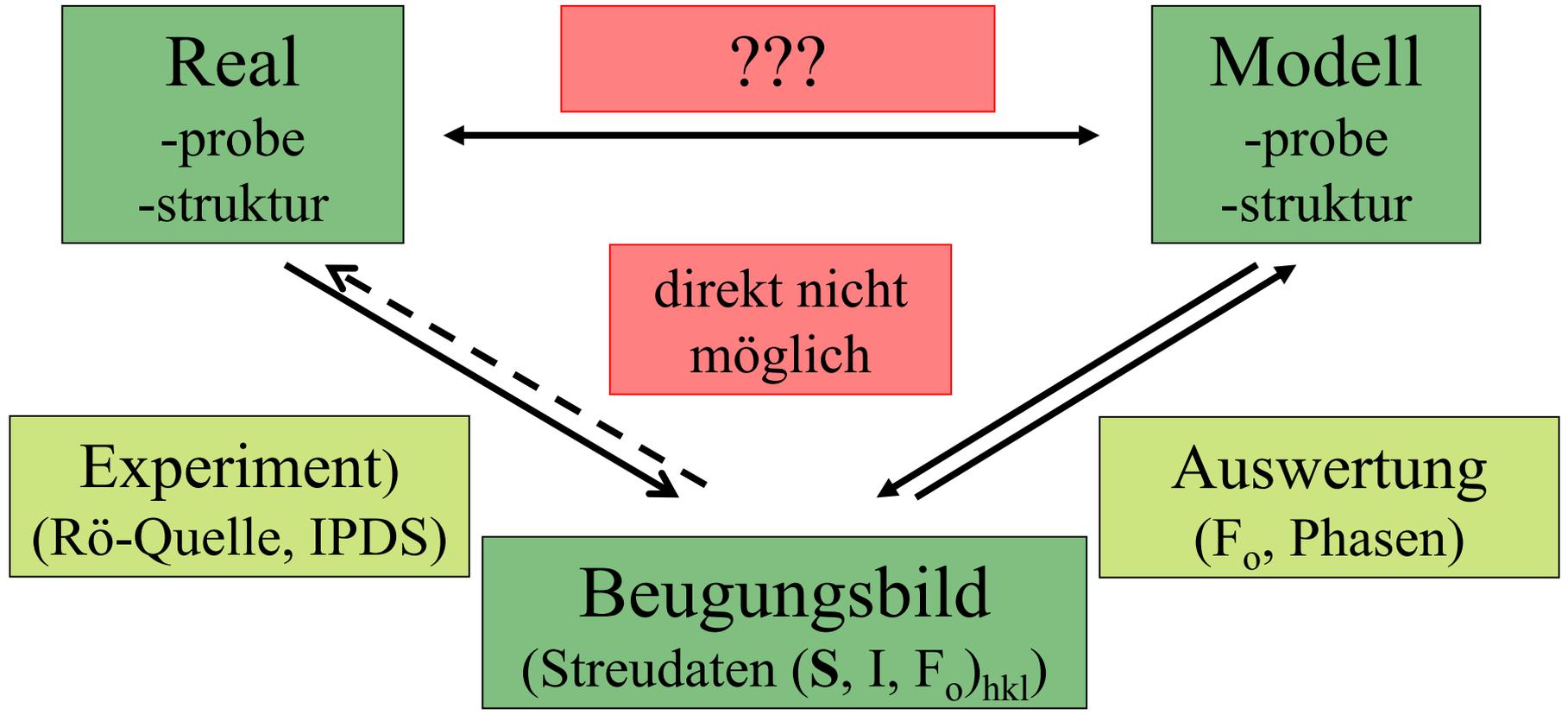
- Die **Geometrie** (Gitterkonstanten  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ) der Elementarzelle/Verbindung erhält man aus der **Geometrie des Beugungsbildes**, also aus der **Lage der Reflexe** (Beugungswinkel  $\theta$  bei Kristallpulvern, Eulerwinkel  $\theta, \omega, \varphi, \chi$  der Reflexe bei Einkristallen),
- die **Symmetrie** (Raumgruppe) erhält man aus den **Reflexintensitäten** und den systematischen **Reflex-Auslöschungen**,
- den **Inhalt** (Art, Lage  $x_j, y_j, z_j$  und thermische Parameter  $B_j$  der Atome  $j$ ) aus den **Reflexintensitäten  $I(hkl)$**  und der zu jedem Reflex gehörenden Phaseninformation (**Phase  $\alpha(hkl)$** ).

Das Problem dabei ist, daß die **Phaseninformation** bei der Messung der Reflexintensitäten **verloren geht** (**Phasenproblem** der Kristallstruktur-Bestimmungsmethoden).

# Kristallstrukturanalyse bzw. -bestimmung



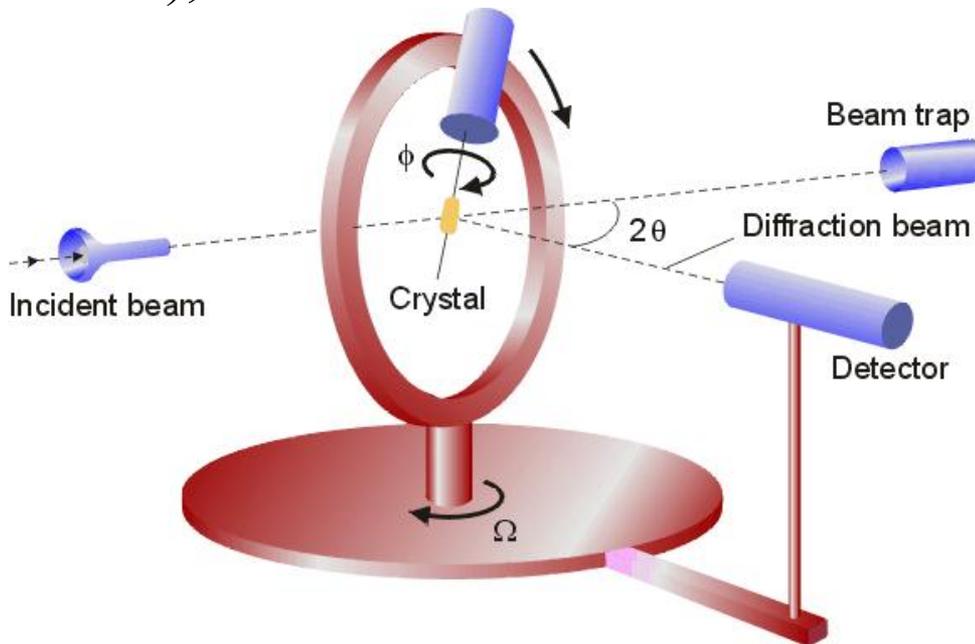
# Kristallstrukturanalyse bzw. -bestimmung



Strukturbestimmung ist nur indirekt möglich!

# Durchführung einer Kristallstrukturbestimmung

1. Fixierung und Zentrierung eines Kristalls auf dem Diffraktometer und Bestimmung der **Orientierungsmatrix**  $M$  und der **Gitterkonstanten**  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  des Kristalls aus den Eulerwinkeln der Reflexe ( $\theta$ ,  $\omega$ ,  $\varphi$ ,  $\chi$ ) sowie der **Zellbesetzungszahl**  $Z$  (aus Zellvolumen, Dichte und Summenformel),

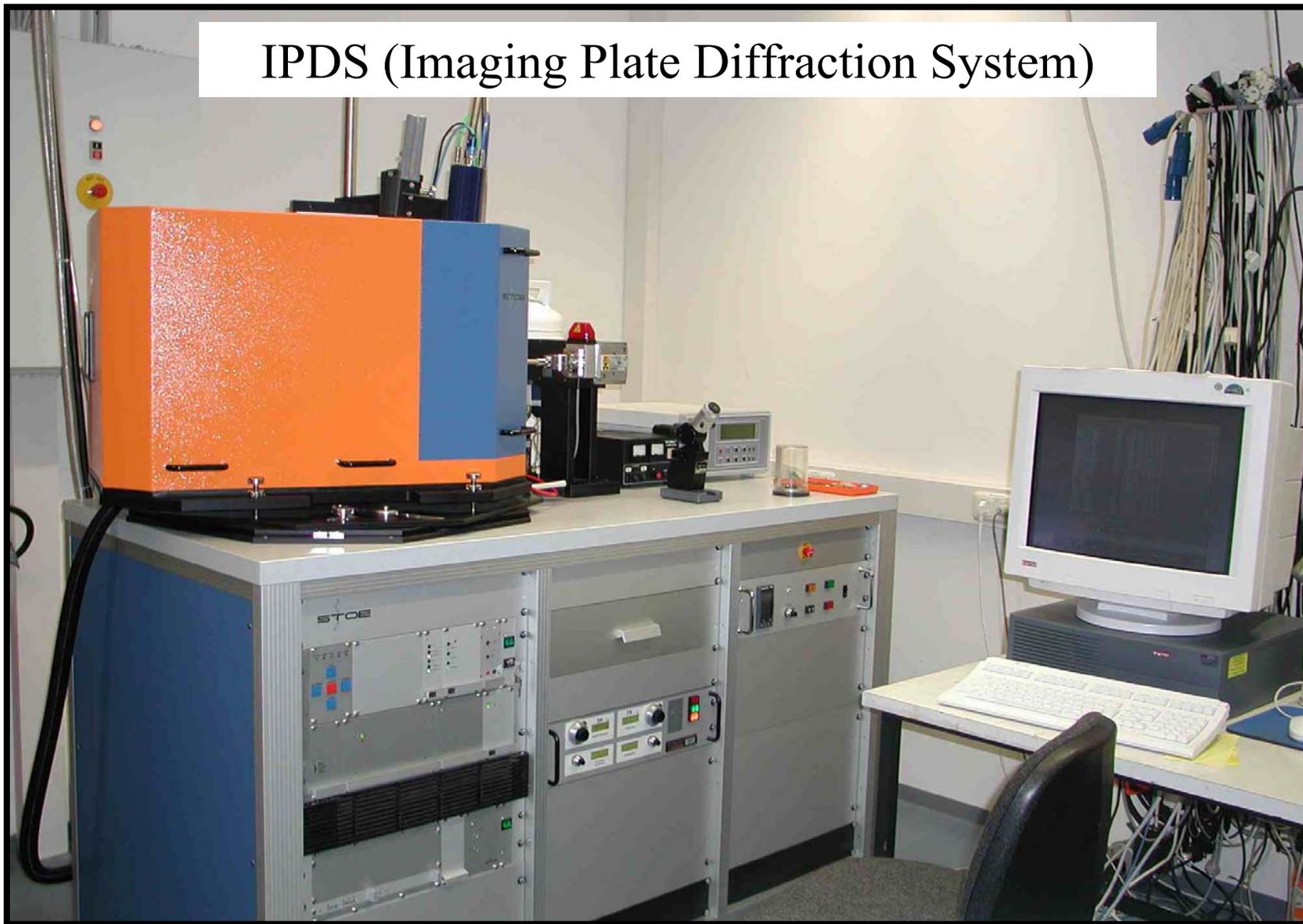


Prinzip eines Vierkreis-Diffraktometers für die Einkristall-Strukturanalyse mittels Röntgen- oder Neutronenstrahlung

# CAD4 (Kappa-Axis-Diffraktometer)



# IPDS (Imaging Plate Diffraction System)



# Durchführung einer Kristallstrukturbestimmung

2. Bestimmung der **Raumgruppe** (aus der Reflexsymmetrie und den systematischen Reflexauslöschungen)
3. Messung der **Reflexintensitäten**  $I(hkl)$  (asymmetrischer Teil des reziproken Gitters bis zu  $0.5 \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.1$  genügt häufig)
4. Berechnung der **Strukturamplituden**  $|F_o(hkl)|$  aus den  $I(hkl)$  incl. Absorptions-, Extinktions-, LP-Korrektur → **Datenreduktion**
5. Bestimmung der **Skalierungsfaktoren** (K) und der mittleren **Temperaturparameter** (B) aus den  $|F_o(hkl)|$  gemäß
$$\ln(|F_o|^2/\Sigma f_j^2) = \ln(1/K) - 2B(\sin^2\theta_m)/\lambda^2 \rightarrow \text{Datenskalierung}$$

# Durchführung einer Kristallstrukturbestimmung

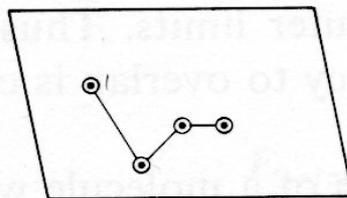
6a. Bestimmung der **Phasen**  $\alpha(hkl)$  der **Strukturamplituden**  $|F_o(hkl)|$

→ **Phasenbestimmung** (**Phasenproblem der Strukturanalyse**)

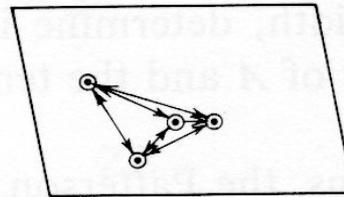
- Trial and Error (Modell, dann Prüfung des Beugungsbildes)
- Berechnung der **Patterson-Funktion**

$$P_{(uvw)} = (1/V) \cdot \sum |F_o(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw)$$

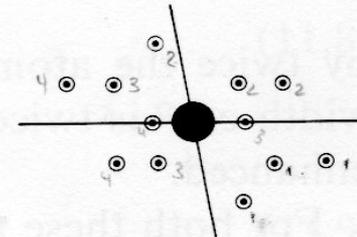
aus den **Strukturamplituden** liefert **Abstandsvektoren** zwischen allen Atomen der Elementarzelle



Kristall



Abstandsvektoren



Pattersonfunktion

Daraus Hinweise auf Verteilung und Lage „schwerer Atome“  
in der Elementarzelle → **Schweratommethode**

# Durchführung einer Kristallstrukturbestimmung

6b. Bestimmung der **Phasen**  $\alpha(hkl)$  der **Strukturamplituden**  $|F_o(hkl)|$

- **Direkte Methoden** zur Phasenbestimmung

Phasen  $\alpha(hkl)$  und Intensitätsverteilung sind nicht unabhängig voneinander  $\rightarrow$  erlaubt Bestimmung der Phasen  $\alpha(hkl)$

z.B.  $F(hkl) \sim \Sigma\Sigma\Sigma F(h'k'l') \cdot F(h-h', k-k', l-l')$  (Sayre, 1952)

oder  $S(F_{hkl}) \sim S(F_{h'k'l'}) \cdot S(F_{h-h', k-k', l-l'})$  ( $S =$  Vorzeichen)

Direkte Methoden sind die heute wichtigsten Methoden zur Lösung des Phasenproblems der Strukturanalyse

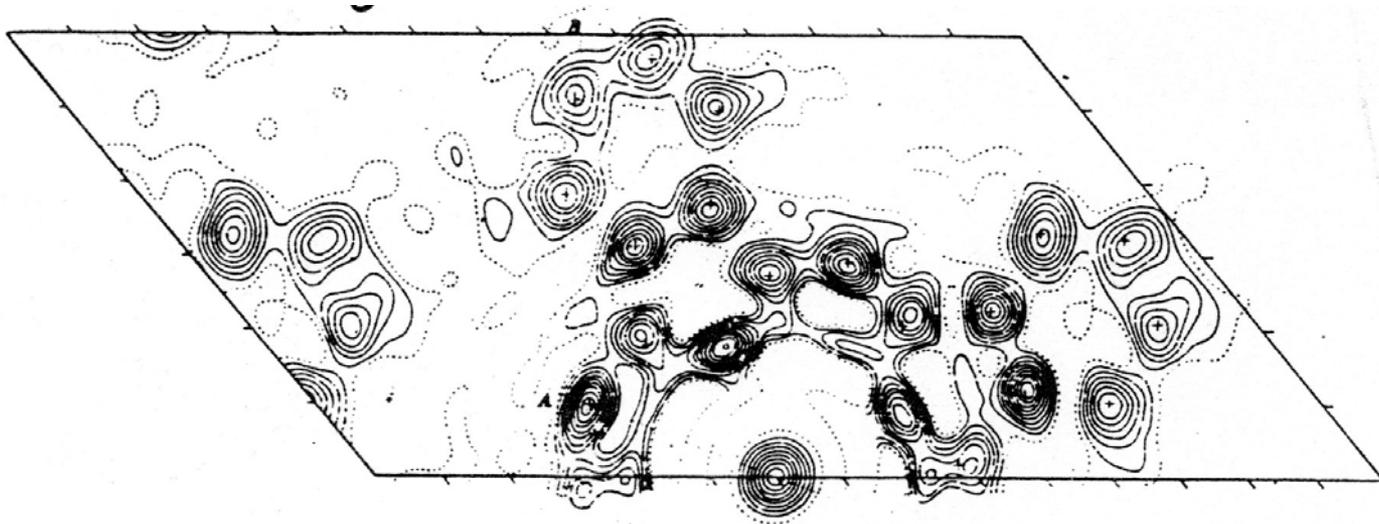
- Anomaldispersionsmethoden nutzen die Phasen- und Intensitätsunterschiede bei der Streuung von Röntgenstrahlung nahe oder abseits von Absorptionskanten (Messungen mit Strahlung unterschiedlicher Wellenlänge erforderlich)

# Durchführung einer Kristallstrukturbestimmung

## 7. Berechnung der Elektronendichteverteilung

$$\delta(xyz) = (1/V) \cdot \sum |F_o(hkl)| \cdot \exp(i\alpha(hkl)) \cdot \exp(-2\pi i(hx+ky+lz))$$

der Elementarzelle aus den **Strukturamplituden**  $|F_o(hkl)|$  und den **Phasen**  $\alpha(hkl)$  der Reflexe hkl (mit B und K)  $\rightarrow$  **Fouriersynthese**



Platin-Phthalocyanin, PtC<sub>32</sub>H<sub>16</sub>N<sub>8</sub>: Elektronendichteprojektion  $\rho(xz)$ .

und daraus Bestimmung der Elemente und Atomlagen  $x_j, y_j, z_j$

# Durchführung einer Kristallstrukturbestimmung

8. Berechnung der **Strukturfaktoren**  $F(hkl)$  ( $= F_c(hkl)$ , c: calculated) aus den so bestimmten Atomlagen/-koordinaten  $x_j, y_j, z_j$  gemäß

$$F(hkl) = \sum f_j \cdot \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j))$$

und den **Atomformfaktoren** (atomaren Streufaktoren)  $f_j$

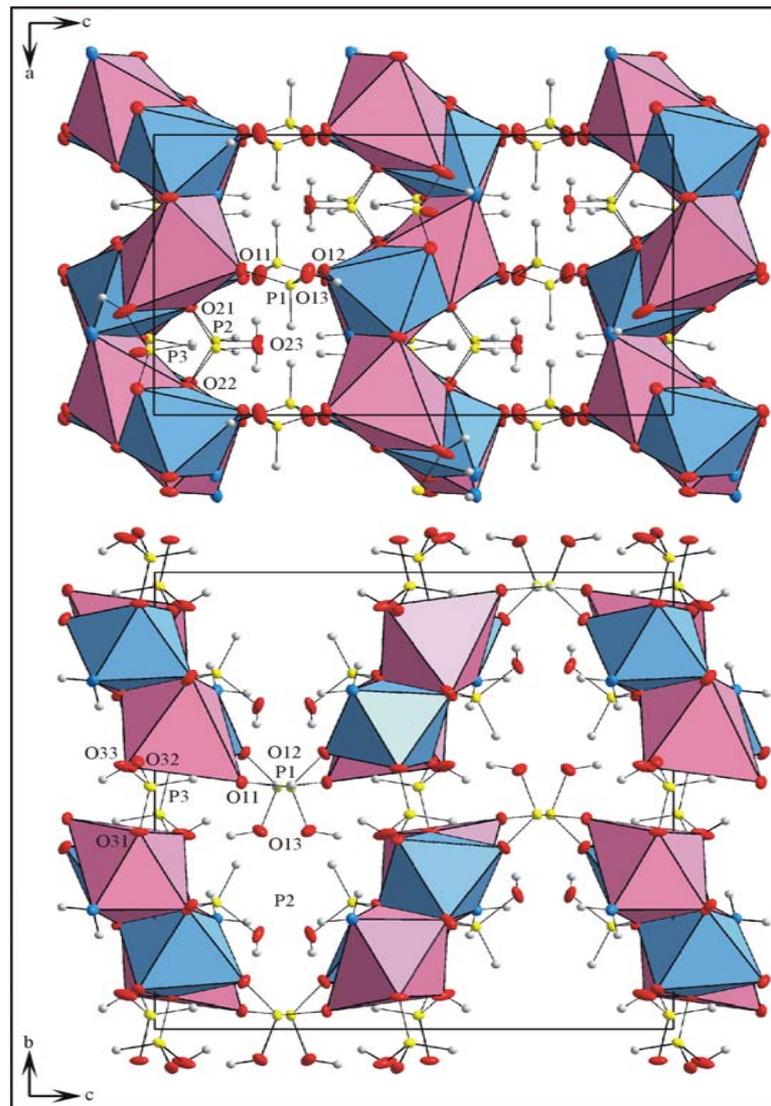
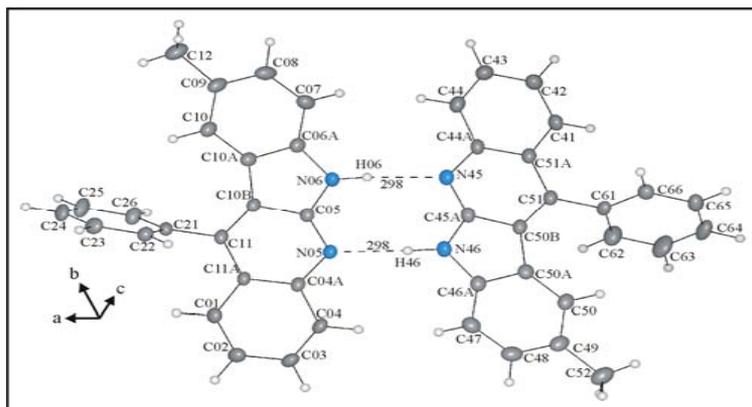
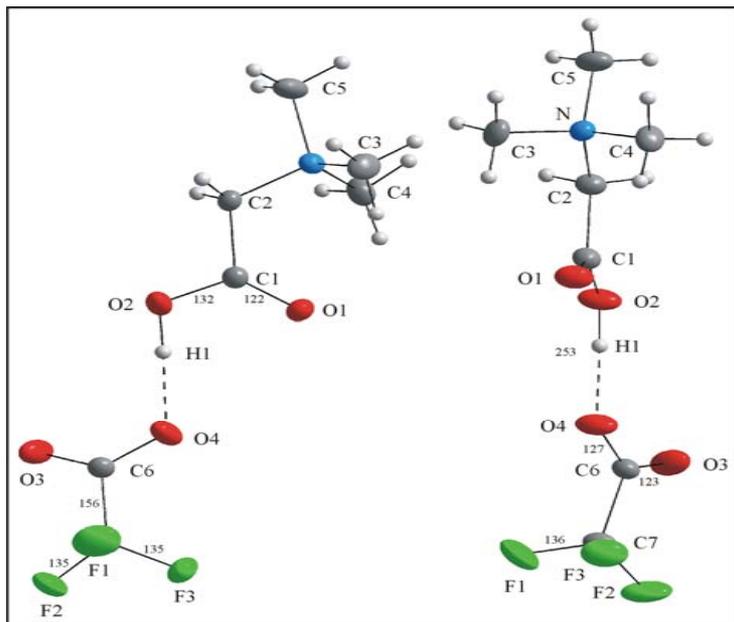
9. **Verfeinerung** des **Skalierungsfaktors**  $K$ , des **Temperaturparameters**  $B$  (bzw. später der individuellen  $B_j$  der Atome  $j$  der Elementarzelle) und der **Atomkoordinaten**  $x_j, y_j, z_j$  mit der Methode der kleinsten Quadrate (least squares, LSQ) durch Minimierung der Funktion

$$(\Delta F)^2 = (|F_o| - |F_c|)^2 \text{ für alle gemessenen Reflexe } hkl$$

**Übereinstimmungsfaktor:**  $R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$

10. Berechnung von **Bindungslängen und -winkeln** etc. sowie graphische Darstellung der Struktur (Strukturplot)

# Ergebnisse



# Ergebnisse

## Kristallographische and Strukturverfeinerungsdaten von $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Name	Figure		Name	Figure
Formula	$\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Diffractometer	IPDS (Stoe)
Temperature	293(2) K		Range for data collection	$3.1^\circ \leq \theta \leq 30.4^\circ$
Formula weight	872.60 g/mol		<i>hkl</i> ranges	$-10 \leq h \leq 10$
Crystal system	Monoclinic			$-17 \leq k \leq 18$
Space group	$P2_1/c$			$-10 \leq l \leq 9$
Unit cell dimensions	$a = 757.70(20)$ pm		Absorption coefficient	$\mu = 15.067$ mm <sup>-1</sup>
	$b = 1438.80(30)$ pm		No. of measured reflections	9177
	$c = 729.40(10)$ pm		No. of unique reflections	2190
	$\beta = 100.660(30)^\circ$		No. of reflections ( $I_0 \geq 2\sigma(I)$ )	1925
Volume	$781.45(45) \times 10^6$ pm <sup>3</sup>		Extinction coefficient	$\varepsilon = 0.0064$
Formula units per unit cell	$Z = 2$		$\Delta\rho_{\min} / \Delta\rho_{\max} / \text{e/pm}^3 \times 10^{-6}$	-2.128 / 1.424
Density (calculated)	3.71 g/cm <sup>3</sup>		$R_1 / wR_2 (I_0 \geq 2\sigma(I))$	0.034 / 0.081
Structure solution	SHELXS – 97		$R_1 / wR_2$ (all data)	0.039 / 0.083
Structure refinement	SHELXL – 97		Goodness-of-fit on $F^2$	1.045
Refinement method	Full matrix LSQ on $F^2$			

# Ergebnisse

Lage- und isotrope Temperaturparameter von  $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Atom	WP	x	y	z	$U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$
Cs	4e	0.50028(3)	0.84864(2)	0.09093(4)	0.02950(11)
Co	2a	0.0000	1.0000	0.0000	0.01615(16)
Se1	4e	0.74422(5)	0.57877(3)	0.12509(5)	0.01947(12)
O11	4e	0.7585(4)	0.5043(3)	0.3029(4)	0.0278(7)
O12	4e	0.6986(4)	0.5119(3)	-0.0656(4)	0.0291(7)
O13	4e	0.5291(4)	0.6280(3)	0.1211(5)	0.0346(8)
H11	4e	0.460(9)	0.583(5)	0.085(9)	0.041
Se2	4e	0.04243(5)	0.67039(3)	-0.18486(5)	0.01892(12)
O21	4e	-0.0624(4)	0.6300(2)	-0.3942(4)	0.0229(6)
O22	4e	0.1834(4)	0.7494(3)	-0.2357(5)	0.0317(7)
O23	4e	-0.1440(4)	0.7389(2)	-0.1484(4)	0.0247(6)
H21	4e	-0.120(8)	0.772(5)	-0.062(9)	0.038
OW	4e	-0.1395(5)	1.0685(3)	0.1848(5)	0.0270(7)
HW1	4e	-0.147(8)	1.131(5)	0.032	0.032
HW2	4e	-0.159(9)	1.045(5)	0.247(9)	0.032

# Ergebnisse

Anisotrope thermische Parameter  $U_{ij} \times 10^4 / \text{pm}^2$  von  $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cs	0.0205(2)	0.0371(2)	0.0304(2)	0.00328(9)	0.0033(1)	-0.00052(1)
Co	0.0149(3)	0.0211(4)	0.0130(3)	0.0006(2)	0.0041(2)	0.0006(2)
Se1	0.0159(2)	0.0251(3)	0.01751(2)	-0.00089(1)	0.00345(1)	0.00097(1)
O11	0.0207(1)	0.043(2)	0.0181(1)	-0.0068(1)	-0.0013(1)	0.0085(1)
O12	0.0264(2)	0.043(2)	0.0198(1)	-0.0009(1)	0.0089(1)	-0.0094(1)
O13	0.0219(1)	0.034(2)	0.048(2)	0.0053(1)	0.0080(1)	-0.009(2)
Se2	0.0179(2)	0.0232(2)	0.0160(2)	0.00109(1)	0.00393(1)	-0.0001(1)
O21	0.0283(1)	0.024(2)	0.0161(1)	0.0008(1)	0.0036(1)	-0.0042(1)
O22	0.0225(1)	0.032(2)	0.044(2)	-0.0058(1)	0.0147(1)	-0.0055(1)
O23	0.0206(1)	0.030(2)	0.0240(1)	0.0018(1)	0.0055(1)	-0.0076(1)
OW	0.0336(2)	0.028(2)	0.0260(2)	0.0009(1)	0.0210(1)	-0.0006(1)

Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert nach:  $\exp \{-2\pi^2[U_{11}(ha^*)^2 + \dots + 2U_{12}hka^*b^*]\}$

# Ergebnisse

Ausgewählte Bindungslängen (/pm) und –winkel ( $^{\circ}$ ) von  $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

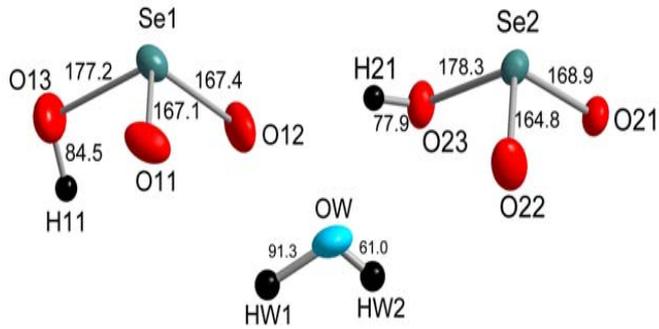
<b>CsO<sub>9</sub> polyhedron</b>			
Cs-O11	316.6(3)	O22-Cs-OW	78.76(8)
Cs-O13	318.7(4)	O22-Cs-O12	103.40(9)
Cs-O22	323.7(3)	O23-Cs-O11	94.80(7)
Cs-O23	325.1(3)	O13-Cs-O11	42.81(8)
Cs-OW	330.2(4)	O11-Cs-O23	127.96(8)
Cs-O21	331.0(3)	O13-Cs-O22	65.50(9)
Cs-O12	334.2(4)	O22-Cs-O22	66.96(5)
Cs-O22	337.1(4)	O11-Cs-OW	54.05(8)
Cs-O13	349.0(4)	O23-Cs-O22	130.85(9)
<b>CoO<sub>6</sub> octahedron</b>			
Co-OW	210.5(3)	OW-Co-OW	180
Co-O11	210.8(3)	OW-Co-O21	90.45(13)
Co-O21	211.0(3)	OW-Co-O11	89.55(13)

<b>SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> anions</b>					
Se1-O11	167.1(3)	O12- Se1-O11	104.49(18)		
Se1-O12	167.4(3)	O12- Se1-O13	101.34(18)		
Se1-O13	177.2(3)	O11- Se1-O13	99.66(17)		
Se2-O21	168.9(3)	O22- Se2-O21	104.46(17)		
Se2-O22	164.8(3)	O22- Se2-O23	102.51(17)		
Se2-O23	178.3(3)	O21- Se2-O23	94.14(15)		
<b>Hydrogen bonds</b>		<b>d(O-H)</b>	<b>d(O...H)</b>	<b>d(O...O)</b>	<b>&lt;OHO</b>
O13-H11...O12	85(7)	180(7)	263.3(5)	166(6)	
O23-H21...O21	78(6)	187(7)	263.7 (4)	168(7)	
OW-HW1...O22	91(7)	177(7)	267.7 (5)	174(6)	
OW-HW2...O12	61(6)	206(6)	264.3 (4)	161(8)	

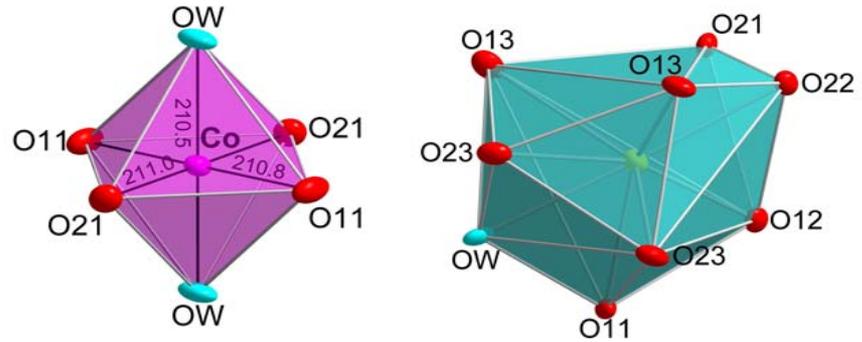
## Symmetry codes:

- |                       |                        |                        |
|-----------------------|------------------------|------------------------|
| 1. -x, -y+2, -z       | 2. -x+1, -y+2, -z      | 3. -x+1, y-1/2, -z+1/2 |
| 4. x-1, -y+3/2, z-1/2 | 5. x, -y+3/2, z-1/2    | 6. x, -y+3/2, z+1/2    |
| 7. -x, y-1/2, -z-1/2  | 8. -x+1, y+1/2, -z+1/2 | 9. x+1, -y+3/2, z+1/2  |
| 10. -x, y+1/2, -z-1/2 | 11. -x+1, -y+1, -z     | 12. x-1, -y+3/2, z+1/2 |

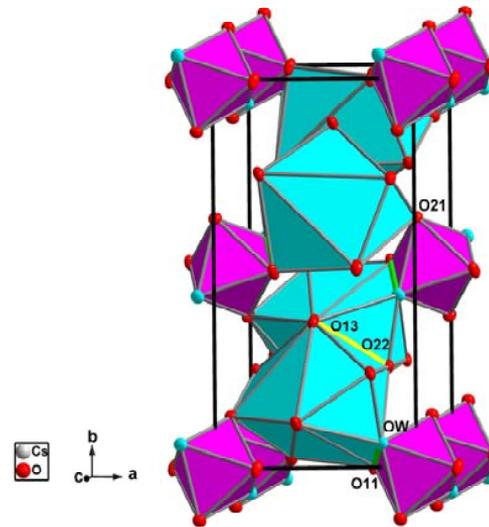
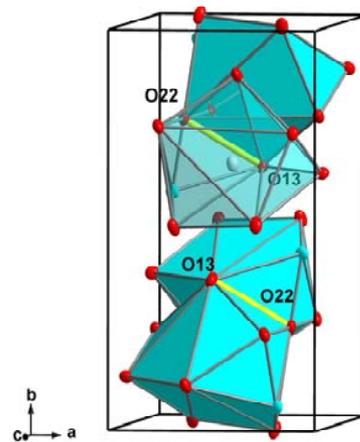
# Ergebnisse



Molekulare Baueinheiten von  $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

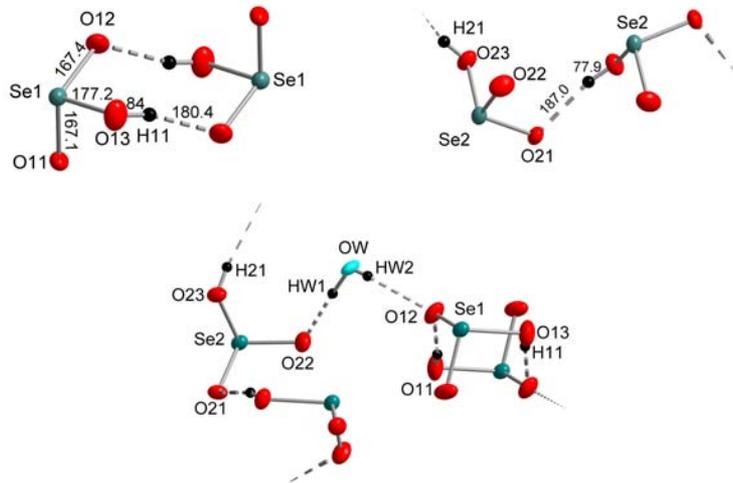


Koordinationspolyeder von  $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

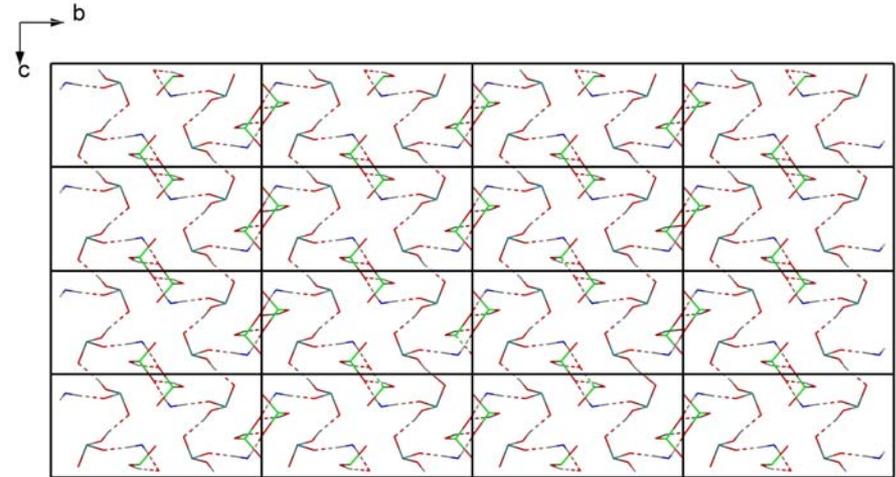


Verknüpfung der Koordinationspolyeder von  $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

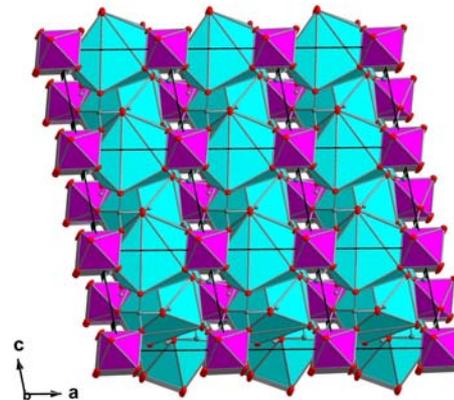
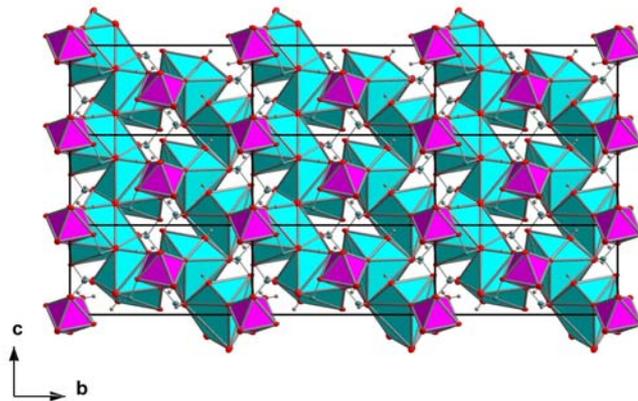
# Ergebnisse



Wasserstoffbrücken von  
 $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Anionen und Wasserstoffbrücken von  
 $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{HSeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

# Ablauf einer Kristallstrukturanalyse

**Kristallzüchtung**



**Meßdatenerfassung**

Gitterkonstanten  
Reflexintensitäten  
Raumgruppe  
**Datenreduktion**  
**Datenskalierung**

*Kristallographische Grundlagen*



*Streutheorie  
Röntgen-, n-Strahlen*

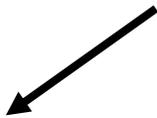


Normierung  
der  $F(hkl)$

Symmetrie-  
Test



**Phasenbestimmung**  
„direkt“ oder Patterson



**Fourier-  
synthesen**



**Struktur-  
modell**



**LSQ-Verfeinerung**  
(R-Wert)

**Abstände/Winkel**



**Kristallstruktur**

