

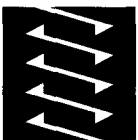
Werner Massa

# Kristallstruktur- bestimmung

6., aktualisierte Auflage

Mit 109 Abbildungen

STUDIUM



**VIEWEG+**  
**TEUBNER**

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>Kristallgitter</b>	<b>14</b>
2.1	Das Translationsgitter . . . . .	14
2.1.1	Die Elementarzelle . . . . .	14
2.1.2	Atomparameter . . . . .	16
2.1.3	Die sieben Kristallsysteme . . . . .	17
2.2	Die 14 Bravais-Gitter . . . . .	18
2.2.1	Hexagonale, trigonale und rhomboedrische Systeme . . . . .	20
2.2.2	Reduzierte Zellen . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Röntgenbeugung</b>	<b>25</b>
3.1	Röntgenstrahlung . . . . .	25
3.2	Interferenz am eindimensionalen Gitter . . . . .	30
3.3	Die Laue-Gleichungen . . . . .	32
3.4	Netzebenen und <i>hkl</i> -Indices . . . . .	35
3.5	Die Braggsche Gleichung . . . . .	36
3.6	Höhere Beugungsordnungen . . . . .	38
3.7	Die Quadratische Braggsche Gleichung . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Das reziproke Gitter</b>	<b>43</b>
4.1	Vom realen zum reziproken Gitter . . . . .	43
4.2	Ewald-Konstruktion . . . . .	46
<b>5</b>	<b>Strukturfaktoren</b>	<b>49</b>
5.1	Atomformfaktoren . . . . .	49
5.2	Auslenkungsparameter . . . . .	51
5.3	Strukturfaktoren . . . . .	55
<b>6</b>	<b>Symmetrie in Kristallen</b>	<b>59</b>
6.1	Einfache Symmetrieelemente . . . . .	59
6.1.1	Kopplung von Symmetrieelementen . . . . .	61
6.1.2	Kombination von Symmetrieelementen . . . . .	61
6.2	Blickrichtungen . . . . .	63
6.3	Translationshaltige Symmetrieelemente . . . . .	65
6.3.1	Kombination von Translation und anderen Symmetrieelementen . . . . .	66
6.3.2	Kopplung von Translation und anderen Symmetrieelementen . . . . .	66

6.4	<b>Die 230 Raumgruppen</b>	69
6.4.1	Raumgruppen–Notation der International Tables for Crystallography	69
6.4.2	Zentrosymmetrische Kristallstrukturen	76
6.4.3	Die „asymmetrische Einheit“	77
6.4.4	Raumgruppentypen	79
6.4.5	Gruppe–Untergruppe–Beziehungen	79
6.5	<b>Beobachtbarkeit von Symmetrie</b>	81
6.5.1	Mikroskopische Struktur	81
6.5.2	Makroskopische Eigenschaften und Kristallklassen	81
6.5.3	Symmetrie des Translationsgitters	82
6.5.4	Symmetrie des Beugungsbildes: Die Laue–Gruppen	82
6.6	<b>Bestimmung der Raumgruppe</b>	85
6.6.1	Bestimmung der Lauegruppe	85
6.6.2	Systematische Auslöschungen	86
6.7	<b>Transformationen</b>	90
7	<b>Experimentelle Methoden</b>	93
7.1	<b>Einkristalle: Züchtung, Auswahl und Montage</b>	93
7.2	<b>Röntgenbeugungsmethoden an Einkristallen</b>	98
7.2.1	Filmmethoden	99
7.2.2	Vierkreis-Diffraktometer	103
7.2.3	Reflexprofile und Abtast–Modus	108
7.3	<b>Flächendetektorsysteme</b>	112
7.4	<b>Datenreduktion</b>	119
7.4.1	LP–Korrektur	120
7.4.2	Standardabweichungen	121
7.4.3	Absorptionskorrektur	123
7.5	<b>Andere Beugungsmethoden</b>	126
7.5.1	Neutronenbeugung	126
7.5.2	Elektronenbeugung	127
8	<b>Strukturlösung</b>	129
8.1	<b>Fouriertransformationen</b>	129
8.2	<b>Patterson-Methoden</b>	132
8.2.1	Symmetrie im Pattersonraum.	133
8.2.2	Strukturlösung mit Harker–Peaks.	134
8.2.3	Bildsuchmethoden.	137
8.3	<b>Direkte Methoden</b>	138
8.3.1	Harker–Kasper–Ungleichungen.	138

8.3.2	Normalisierte Strukturfaktoren. . . . .	139
8.3.3	Sayre-Gleichung. . . . .	140
8.3.4	Triplett-Beziehungen. . . . .	141
8.3.5	Nullpunktswahl . . . . .	144
8.3.6	Strategien zur Phasenbestimmung . . . . .	145
<b>9</b>	<b>Strukturverfeinerung</b>	<b>149</b>
9.1	<b>Methode der kleinsten Fehlerquadrate</b> . . . . .	149
9.1.1	Verfeinerung gegen $F_o$ - oder $F_o^2$ -Daten. . . . .	154
9.2	<b>Gewichte</b> . . . . .	155
9.3	<b>Kristallographische <math>R</math>-Werte</b> . . . . .	157
9.4	<b>Verfeinerungstechniken</b> . . . . .	158
9.4.1	Lokalisierung und Behandlung von H-Atomen . . . . .	160
9.4.2	Verfeinerung mit Einschränkungen . . . . .	161
9.4.3	Dämpfung . . . . .	163
9.4.4	Restriktionen durch Symmetrie . . . . .	163
9.4.5	Restelektronendichte . . . . .	164
9.5	<b>Verfeinerung mit der Rietveld-Methode</b> . . . . .	165
<b>10</b>	<b>Spezielle Effekte</b>	<b>168</b>
10.1	<b>Fehlordnung</b> . . . . .	168
10.1.1	Besetzungs-Fehlordnung . . . . .	168
10.1.2	Lagefehlordnung und Orientierungsfehlordnung . . . . .	169
10.1.3	1- und 2-Dimensionale Fehlordnung . . . . .	172
10.2	<b>Modulierte Strukturen</b> . . . . .	173
10.3	<b>Quasikristalle</b> . . . . .	174
10.4	<b>Anomale Dispersion und „absolute Struktur“</b> . . . . .	175
10.4.1	Chiralität und „absolute Struktur“ . . . . .	181
10.5	<b>Extinktion</b> . . . . .	184
10.6	<b>Renninger-Effekt</b> . . . . .	186
10.7	<b>Der <math>\lambda/2</math>-Effekt</b> . . . . .	188
10.8	<b>Thermisch Diffuse Streuung (TDS)</b> . . . . .	189
<b>11</b>	<b>Fehler und Fallen</b>	<b>190</b>
11.1	<b>Falsche Atomsorten</b> . . . . .	190
11.2	<b>Verzwilligung</b> . . . . .	192
11.2.1	Klassifizierung nach dem Zwillingselement . . . . .	192
11.2.2	Klassifizierung nach dem makroskopischen Erscheinungsbild . . . . .	193
11.2.3	Klassifizierung nach der Entstehung . . . . .	194

11.2.4	Beugungsbilder von Zwillingskristallen und deren Interpretation . . . . .	195
11.2.5	Verzwilligung oder Fehlordnung? . . . . .	203
11.3	<b>Fehlerhafte Elementarzellen</b> . . . . .	204
11.4	<b>Raumgruppenfehler</b> . . . . .	205
11.5	<b>Nullpunktsfehler</b> . . . . .	206
11.6	<b>Schlechte Auslenkungsfaktoren</b> . . . . .	208
<b>12</b>	<b>Interpretation der Ergebnisse</b>	<b>210</b>
12.1	Bindungslängen und Winkel . . . . .	210
12.2	Beste Ebenen und Torsionswinkel . . . . .	211
12.3	Struktur und Symmetrie . . . . .	213
12.4	Strukturzeichnungen . . . . .	215
12.5	Elektronendichten . . . . .	219
<b>13</b>	<b>Kristallographische Datenbanken</b>	<b>222</b>
13.1	Inorganic Crystal Structure Database ICSD . . . . .	222
13.2	Pearson's Crystal Data PCD . . . . .	222
13.3	Cambridge Structural Database CSD . . . . .	224
13.4	Metals Crystallographic Data File CRYSTMET . . . . .	224
13.5	Andere Datensammlungen zu Kristallstrukturen . . . . .	227
13.6	Deponierung von Strukturdaten in den Datenbanken . . . . .	227
13.7	Kristallographie im Internet . . . . .	228
<b>14</b>	<b>Gang einer Kristallstrukturbestimmung</b>	<b>229</b>
<b>15</b>	<b>Beispiel einer Strukturbestimmung</b>	<b>232</b>
<b>16</b>	<b>Literatur</b>	<b>255</b>