1 Einleitung

Die Zielsetzung jedes präparativen Chemikers ist die Synthese bisher unbekannter Verbindungen oder das Auffinden neuer Wege zur Synthese bereits bekannter Verbindungen. Die Bildung einer chemischen Verbindung benötigt den Transport von Materie: Die Edukte müssen miteinander in Kontakt kommen, um neue Bindungen eingehen zu können. Dies ist, unter anderem, in Schmelzen, in der Gasphase, bei erhöhten Temperaturen im Festkörper, mechanochemisch, mittels Molekularstrahlepitaxie oder in Lösung möglich. Sollen möglichst defektarme Kristalle erhalten werden, so bietet es sich an, bei möglichst tiefer Temperatur zu arbeiten, da die diffusionskontrollierte Kristallisation auf diesem Wege langsamer und damit geordneter ablaufen kann. Niedrige Synthesetemperaturen können darüber hinaus den Zugang zu sonst schwer oder nicht zugänglichen Verbindungen ermöglichen. Eine Klasse von Lösungsmitteln, welche Reaktionen bei tiefen Temperaturen erlaubt, sind Ionische Flüssigkeiten. Ionische Flüssigkeiten sind niedrigschmelzende Salze, die aus großen, einfach geladenen Ionen aufgebaut sind. Wie sich herausstellte, bieten sie, unter anderem, hervorragende Synthesebedingungen für Kronenetherverbindungen.[1,2]

In den über 50 Jahren seit der Entdeckung der Kronenether durch Charles J. Pedersen[3] wurde ihre Anwendbarkeit auf vielfältigen Gebieten[4] wie Sensorik,[5–7] Extraktion von Metallionen aus Lösungsmitteln,[8] Metalltrennung,[9] Supramolekulare Chemie,[10,11] synthetische Ionenkanäle,[12] biochemische Anwendungen,[13–15] Katalyse[16] und als Liganden für zahlreiche Metallionen[4,23] untersucht. In der Vergangenheit konnte bereits gezeigt werden, dass durch Kronenetherkoordination sowohl die Hydrolysebeständigkeit[17] als auch die Lumineszenzeigenschaften von Lumineszenzzentren wie Mn^{2+} und Eu^{2+} positiv beeinflusst werden, beispielsweise deren Quantenausbeute erhöht wird.[18,19]

Es sind eine Vielzahl von Kronenethern mit unterschiedlichen Ringöffnungsdurchmessern bekannt. Dem Verhältnis vom Ringöffnungsdurchmesser des Kronenethers zum Metallionendurchmesser fällt eine entscheidende Rolle für die Komplexstabilität sowie die Anordnung des Kronenethers um das Metallion zu.[20,21] Wenn das komplexierte Kation gut zum Kronenetherdurchmesser passt, sitzt es in der Ringmitte des Kronenethers, so wie das beim K^+-18-Krone-6 mit K^+-Durchmesser von 276 pm (in VI - facher Koordination)[22] und 18-Krone-6 Ringöffnungsdurchmesser von 300 pm[8] der Fall ist. Das stöchiometrische Verhältnis von Zentralion zu Kronenether beträgt meistens 1: 1.[4,23] Stimmen die Durchmesser nicht überein, ist also z. B. das Metallion deutlich kleiner als der Ringöffnungsdurchmesser, so kann sich der Kronenether verformen, um an das Zentralion zu koordinieren, oder das Zentralion kann eine nicht-zentrosymmetrische Position im Ring einnehmen, wie in Abbildung 1 gezeigt. Einen guten Überblick über das Komplexierungsverhalten von Kronenethern in Abhängigkeit vom Kronenether-Zentralion-Durchmesser liefern die Übersichtsartikel von C. L. B. Macdonald et al.[4] und B. M. Bulychev et al.[23]

Kronenetherkomplexe zahlreicher Metalle,[4,23–26] einschließlich der Halogenide der Metalle Zink, Mangan, Europium und Strontium sind schon seit vielen Jahren Gegenstand der

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Forschung. Dennoch ist bisher relativ wenig über die Photolumineszenzeigenschaften dieser Komplexe berichtet worden. Zudem wurden die Synthesen in einer Vielzahl konventioneller Lösungsmittel durchgeführt, was meist zum Einbau der Lösungsmittelmoleküle ins Kristallgitter geführt hat. Auch die Lumineszenzeigenschaften wurden in Lösungsmitteln, zumeist in Methanol, gemessen. Lösungsmittelmoleküle in der Nähe des Lumineszenzzentrums sowie Zusammenstöße mit den Lösungsmittelmolekülen begünstigen jedoch eine schwingungsinduzierte Desaktivierung des angeregten Zustandes, womit eine (teils drastische) Verringerung der Emissionsintensität einhergeht. Lösungsmittelfreie Kronenetherkomplexe der Metallhalogenide im Festkörper sind bisher kaum erforscht. Erst vor wenigen Jahren berichteten Hausmann et al. über die Synthese einiger wasser- und lösungsmittelfreier Verbindungen des $ZnBr_2$/18-Krone-6[1] und $MnBr_2$/18-Krone-6.[2] Bei den manganhaltigen Verbindungen konnten außerordentliche Lumineszenzeigenschaften mit bis zu 98 % Quantenausbeute beobachtet werden.[2] Ein wesentlicher Faktor für die erfolgreiche Synthese dieser Verbindungen war die Verwendung Ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel, welche nicht nur eine tiefe Reaktionstemperatur ermöglichen, sondern zudem zu sperrig sind, um in die Kristallstruktur der Kronentherkomplexe eingebaut zu werden.

Die Zielsetzung dieser Arbeit ist somit die explorative Synthese weiterer wasserfreier Metallhalogenidkronenetherkomplexe unter Verwendung Ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel. Nebst der Aufklärung der Struktur der erhaltenen Verbindungen wurden auch deren Fluoreszenzeigenschaften untersucht.

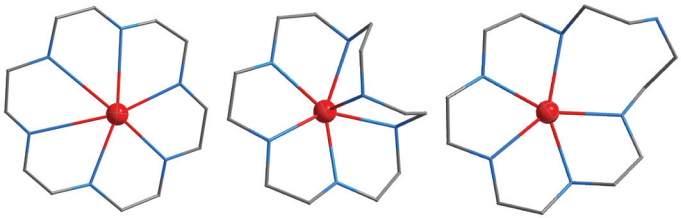

Abbildung 1: Komplexierungsverhalten von 18-Krone-6 bei Kationen mit deutlich kleinerem Ionendurchmesser als der Ringöffnungsdurchmesser vom Kronenether.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2 Experimentelles

2.1 UV-VIS Spektroskopie

Die Energie eines Photons kann durch die Formel (1) berechnet werden.

$$E = h\left(\frac{c}{\lambda}\right) \tag{1}$$

Dabei ist h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und λ die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung. Photonen können mit Atomen in Wechselwirkung treten und ihre Energie auf diese übertragen.[27] Bei bestimmten Wellenlängen kann das Photon mit der Elektronenschale des Atoms in Wechselwirkung treten. Dies kann, bei passender Wellenlänge, zur Anhebung eines Valenzelektrons aus dem Grundzustand in einen der angeregten elektronischen Schwingungszustände führen. Es wird dabei derjenige angeregte Zustand bevorzugt, der dem Schwingungszustand des Grundzustandes am meisten ähnelt und den Kernabstand des Elektrons nicht ändert, wobei andere Übergänge auch stattfinden, dies jedoch mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit (Franck-Condon-Prinzip). Wenn zur Anregung ein Photon mit einer Energie, die dem sichtbaren Spektralbereich entspricht, aufgenommen wird, bleibt die Komplementärfarbe als Materialfärbung zurück.

Um mit Energie einer bestimmten Frequenz angeregt zu werden, muss ein Teilchen temporär einen mit dieser Frequenz mitschwingenden Dipol besitzen. Die Dipolstärke ist proportional zum effektiven Bruchteil von Elektronen, die den betreffenden Übergang vollziehen. Der Dipolcharakter der Ladungsumverteilung bei einem Übergang wird Übergangsdipolmoment genannt. Je höher sein Betrag ist, umso besser kann das Molekül mit der Anregungsenergie wechselwirken. Wenn dieser gleich Null ist, ist keine Aufnahme der Anregungsenergie möglich.

Bei den elektronischen Übergängen muss der Drehimpuls des Gesamtsystems erhalten bleiben. Wenn ein Elektron mit einem Photon, also einem Teilchen mit dem Spin $S = 1$ wechselwirkt, muss das Elektron seinen Drehimpuls entsprechend ändern, um den Drehimpuls des Systems zu erhalten. Die Übergänge, welche den Drehimpuls des Gesamtsystems ändern würden, sind deshalb (Spin-)verboten. Darüber hinaus gibt es keine Wechselwirkung des Photons mit dem Elektronenspin, so dass die Auswahlregel $\Delta S = 0$ gilt. Daher gibt es, weder bei der Anregung noch Emission, keinen Übergang zwischen einem System im Singulettzustand (= ein System mit einem Gesamtspin von Null) zu einem System im Triplettzustand (Spin von Null verschieden) und umgekehrt. Mit steigender Kernladungszahl gilt diese Auswahlregel zunehmend weniger, da die Spin-Bahn-Kopplung zunehmend die Wechselwirkungen im Atom dominiert, so dass Übergänge zwischen Singulett- und Triplettzuständen im Falle schwerer Atome erlaubt sind.

Bei Systemen mit Inversionszentren sind die Laporte Auswahlregeln zu beachten, nach welchen nur Übergänge, bei denen sich die Parität der Orbitale ändert, erlaubt sind. Die „erlaubte“ elektronische Anregung lässt sich an den Substanzen anhand ihrer intensiven Färbung erkennen. Die „verbotenen“ Übergänge finden oft trotzdem statt, die Laporte Auswahlregeln werden ge-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

lockert, wenn keine Inversionssymmetrie vorliegt oder wenn Kernbewegungen zur zeitweisen Symmetrieerniedrigung führen. Die Farbintensität ist allerdings deutlich blasser im Vergleich zu Materialien, in welchen die „erlaubten“ Übergänge stattfinden.

Die Desaktivierung des elektronisch angeregten Zustandes kann entweder in Form von Lumineszenz (siehe das folgende Kapitel) oder strahlungslos erfolgen. Die Absorptionsbanden spiegeln den Energiebedarf von Elektronenübergängen wieder, welcher den Photonen aus dem ultravioletten (UV) bis sichtbaren Bereich (vom Englischen: VIS) des Lichtspektrums entspricht.[28,29]

Die UV-VIS Spektren der festen Proben wurden als Bariumsulfatverreibungen gegen Bariumsulfat als Weissstandard in einer Ulbrichtkugel als diffuse Reflexion gemessen. Es wurden bei allen Proben 500 mg Bariumsulfat mit 30 mg Probe verrieben. Die Messungen wurden mit dem UV-VIS Spektrometer Shimadzu UV-2700 durchgeführt.

2.2 Photolumineszenzspektroskopie

Wird der elektronisch angeregte Zustand strahlend desaktiviert, gibt es zwei Arten der Lumineszenz, welche sich durch die Natur des angeregten Zustandes unterscheiden: Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Im ersten Fall handelt es sich um einen angeregten Singulett Zustand. Bei der Relaxation wird die Anregungsenergie stufenweise beim Durchlaufen der Schwingungszustände des angeregten elektronischen Zustandes abgegeben, bis der Schwingungsgrundzustand des angeregten elektronischen Zustandes erreicht wird. Aus diesem erfolgt anschließend eine Spontanemission von (sichtbarem) Licht in den Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes. Die Emission aus diesem angeregten Zustand ist elektronisch erlaubt (angeregter Singulettzustand zu Singulettgrundzustand) und erfolgt zeitlich im Bereich von Nanosekunden. Zur Phosphoreszenz kommt es, wenn das System, anstatt aus dem Schwingungsgrundzustand des angeregten elektronischen Zustandes strahlend zu relaxieren, die Möglichkeit hat, durch eine starke Spin-Bahn-Kopplung (bei vergleichsweise schweren Atomen) die Elektronenspins zu entkoppeln und in einem sogenannten Intersystem Crossing in den Triplettzustand überzugehen. Eine Relaxation in den elektronischen Grundzustand ist, wie zuvor erwähnt, spinverboten. Die starke Spin-Bahn-Kopplung lockert dieses Verbot, so dass strahlende Relaxation nach und nach erfolgen kann. Darum weist der angeregte Triplettzustand eine hohe Lebensdauer von Millisekunden bis Stunden auf. Da bei der Relaxation aus einem angeregten Zustand immer ein Teil der Anregungsenergie beim Durchlaufen einiger vibronischer Zustände als Wärme verloren geht, wird für die Anregung der Lumineszenz eine energiereichere Strahlung benötigt, als die die erzeugt wird. Diese Wellenlängenverschiebung bezeichnet man als den Stokes-Shift.[29]

Die Anregungswellenlänge, die Emissionswellenlänge, die Lumineszenzlebensdauer sowie die Quantenausbeute der Lumineszenz sind zu bestimmende Merkmale eines Luminophors. Die Messungen wurden am Fluoreszenzspektrometer Horiba Jobin Yvon Spex Fluorolog 3.2, ausgestattet mit einer 450 W Xenon Lampe als Anregungsstrahlungsquelle, Doppelgittermonochromatoren jeweils für Anregung und Emission und einem Photomultiplier als Detektor,

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

durchgeführt. Die Variation der Spaltbreite des Anregungsmonochromators erlaubt die Kontrolle der Lichtmenge, welche auf die Probe einstrahlt. Die Spalteinstellung des Emissionsmonochromators beeinflusst den Lumineszenzanteil, welcher vom Detektor erfasst wird. Je intensiver die Lumineszenz, umso kleiner müssen die Spaltbreiten gewählt werden.[30] Die absoluten Quantenausbeuten wurden (mit Verwendung einer Ulbrichtkugel) nach Friend[31] bestimmt. Die Fluoreszenzabklingzeiten wurden durch zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung mit einer gepulsten Laser Diode (Emissionsmaximum bei 370 nm und 455 nm) durchgeführt. Die zeitliche Auflösung betrug 0.1 ns. Die Emissionswellenlänge, eingestellt mit einem Monochromator, wurde orthogonal zum Laserstrahl durch einen Photomultiplier detektiert. Die Lumineszenzabklingzeiten wurden mittels der Regressionsanalyse mit $\chi^2 < 1.56$ bestimmt. Der Polariationsgrad der Photolumineszenz wurde von Dr. Sergei Lebedkin am WiTec CRM200 Raman Mikroskop mit 10-facher Vergrößerung gemessen. Zur Anregung der Lumineszenz wurde ein polarisierter Diodenlaser der Wellenlänge von 372 nm der Firma Toptica verwendet. Ein linearer Polarisationsfilter (von Thorlabs) wurde auf einer motorisierten Rotationsbühne (von Newport) im Emissionsstrahl platziert, um die Polarisation zu detektieren. Der Emissionsstrahl wurde mit einer 100 mm Linse auf eine optische Multimodefaser fokussiert und mit einem Acton SP2300 Spektrograph / CCD Kamera aufgenommen. Die Messung wurde unter Argon bei Raumtemperatur durchgeführt.

2.3 Infrarotspektroskopie

Elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen im Bereich von ca. 720 nm bis ca. 500 μm ist bekannt als Infrarotstrahlung.[32] Deren geringe Energie ist ausreichend, um funktionelle Gruppen von Molekülen zum Schwingen und Rotieren anzuregen. Die Lage der Infrarotbanden ist je nach Atom- und Bindungsart spezifisch und lässt sich zur Strukturaufklärung heranziehen. Nicht alle Molekülschwingungen sind infrarot (IR) aktiv, sondern nur solche, die mit einer Dipolmomentänderung einhergehen. Ein Molekül muss temporär einen mit der Anregungsfrequenz mitschwingenden Dipol besitzen, um in den angeregten Schwingungszustand überzugehen. Deshalb sind symmetrische Moleküle wie H_2 nicht IR aktiv. Nichtlineare N-atomare Moleküle haben diverse Schwingungsmöglichkeiten, deren Anzahl sich aus der Gesamtzahl der Freiheitsgrade des Moleküls $3N$ abzüglich der 3 Freiheitsgrade für Translation und 3 Freiheitsgrade für Molekülrotation berechnen lässt. Je nach der Deformation des Moleküls werden Valenzschwingungen ν (Änderung der Bindungslängen), Deformationsschwingungen in der Ebene δ bzw. aus der Ebene γ (Änderung der Bindungswinkel) und Torsionsschwingungen τ (Änderung des Torsionswinkels) beobachtet. Schließlich, je nachdem, ob eine Schwingung die Molekülsymmetrie erhält oder zerstört, wird diese als symmetrisch (s) oder antisymmetrisch (as) gekennzeichnet.[28] Die FT-IR-Spektren wurden mit einem Vertex-FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker als Abgeschwächte Totalreflexion (ATR) unter Schutzgasatmosphäre aufgenommen.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Energiedispersive Röntgenspektroskopie EDXS (vom Englischen Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) ermöglicht eine qualitative und quantitative Elementaranalyse anorganischer Festkörper. Wird ein Festkörper mit einem fokussierten Elektronenstrahl (zum Beispiel in einem Rasterelektronenmikroskop) beschossen, führt es dazu, dass ein kernnahes Elektron herausgeschlagen wird. Diese Lücke wird daraufhin von einem Elektron aus einem höheren Niveau aufgefüllt. Gleichzeitig wird die Energiedifferenz beider Energieniveaus als ein Röntgenquant abgegeben und mittels eines Halbleiterdetektors in eine Spannung umgewandelt. Die Energie dieser Röntgenstrahlung ist elementspezifisch. Die Intensität des Peaks entspricht der Konzentration des Elements in der Probe. Für ein Element ist es oft möglich, dass die Elektronenlücke mit Elektronen aus verschiedenen äußeren Energieniveaus aufgefüllt wird. In diesem Fall werden mehrere Peaks aufgenommen, welche als K_α, K_β, L_α usw. bezeichnet werden, je nach dem, in welchem Energieniveau, der „Schale“ (K, L) das Elektronenloch entstanden ist und aus welchem Energieniveau das Lückenfüllerelektron stammt (α heisst eins darüber, β heisst zwei darüber usw.).[33]

2.5 Röntgenbeugung

Die kohärente Wechselwirkung von Röntgenstrahlen und Elektronen in Atomen kann für die Untersuchung struktureller Eigenschaften kristalliner Materialien verwendet werden. Dabei werden Röntgenstrahlen mit Wellenlängen im Bereich der interatomaren Abstände im Kristall elastisch an den Elektronen gestreut und aus den erhaltenen Interferenzmustern Strukturinformationen gewonnen.[34]

Die Struktur kristalliner Materialien kann als ein mit periodisch geordneten Atomen aufgefülltes Gitter beschrieben werden. Eine Elementareinheit eines solchen Gitters ist ein Parallelepiped mit den drei Dimensionen a, b, c und den zwischen diesen liegenden Winkeln α, β und γ. Falls diese Elementareinheit die gesamte Information für den Kristall enthält und die Verschiebung deren vielfacher Kopie in alle Raumrichtungen den Kristall aufbaut, so wird diese als Elementarzelle bezeichnet. Die Positionen der Atome in der Elementarzelle können voneinander durch kristallographische Symmetrieoperationen abgeleitet werden. Einfache Symmetrieoperationen sind: Rotation, Inversion, Reflexion und Translation. Die graphische Repräsentation einer oder mehrerer Symmetrieoperationen einer Kristallstruktur wird als Symmetrieelement bezeichnet. Symmetrieelemente der zuvor erwähnten einfachen Symmetrieoperationen sind: Rotationsachse, Inversionszentrum, Spiegelachse und Translationsvektor. Komplexe Symmetrieelemente bestehen aus einer Kombination mehrerer einfacherer Symmetrieoperationen. Zum Beispiel ist die Schraubung die simultane Rotation und Translation.[34] Die Kombination der kristallographischen Symmetrieelemente und ihre Anordnung zueinander definiert die kristallographischen Achsen a, b und c des Kristallgitters, welche die Basis des kristallographischen Koordinatensystems sind. Die möglichen Geometrien dieser kristallographischen Achsen werden durch sieben Kristallsysteme beschrieben: triklin, monoklin, orthorhombisch, tetragonal,

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

hexagonal & trigonal und kubisch (siehe Tabelle 1). Diese sieben Kristallsysteme sind identisch mit den Formen der sieben Elementarzellen.

Tabelle 1: Kristallsysteme[34]

Kristallsystem	Elementarzellengeometrie
Triklin	$a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$
Monoklin	$a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta \neq 90°$
Orthorhombisch	$a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Tetragonal	$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
Hexagonal & Trigonal	$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$
Kubisch	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Die Verteilung der Atome in der Elementarzelle teilt die Arten der Elementarzellen in primitive und zentrierte Elementarzellen auf. Sind nur die Ecken einer Elementarzelle besetzt, wird diese als primitiv bezeichnet und mit dem internationalem Symbol *P* kennzeichnet. Hier entspricht das durch die Atome aufgespannte Gitter der Elementarzelle. Kommen Atome auf anderen Positionen hinzu, so spricht man von einer zentrierten Elementarzelle. In dieser kommen somit auch nicht ganzzahlige Koordinaten der Atome vor. Eine Elementarzelle mit einem zusätzlichem Atom in der Mitte wird als raumzentriert bezeichnet (Symbol *I*). Eine Elementarzelle mit Atomen auf allen Ecken und den Flächenmitten wird als Flächenzentriert (Symbol *F*) bezeichnet. Eine rhomboedrische Zentrierung mit zwei zusätzlichen Gitterpunken (Symbol *R*) ist nur in trigonalen Kristallen erlaubt. Werden die sieben Kristallsysteme mit allen Atompositionstypen kombiniert, so werden 14 Bravais-Gitter erhalten. Die Kombination aller Symmetrieelemente welche einen unendlichen Kristall aufbauen können, resultiert schließlich in 230 Raumgruppen (aufgelistet in *International Tables for Crystallography Volume A*[35]). Alle kristallinen Festkörper kristallisieren in einer dieser Raumgruppen. Die Raumgruppen werden u. a. mit Hermann-Manguin-Symbolen, also der Angabe des Großbuchstabens des Bravaisgitters und der Symbole der Symmetrieelemente, bezeichnet.[34]

Röntgenstrahlung wird im Labormaßstab mittels einer Röntgenröhre produziert in welcher ein mittels Hochspannung beschleunigter Elektronenstrahl auf eine Metallanode trifft. Nebst der unvermeidlichen Bremsstrahlung wird elementspezifische Strahlung erzeugt, indem Elektronen aus den innersten Schalen der Atome herausgeschlagen werden, welche durch Elektronen aus höherenergetischen Schalen oder freien Elektronen ersetzt werden. Dabei wird ein Lichtquant mit einer spezifischen Wellenlänge emittiert (dies wird, wie bereits zuvor erwähnt, auch in der energiedispersen Röntgenspektroskopie, z.B. in der Elektronenmikroskopie, zur Bestimmung der Art und relativen Anteile der vorliegenden Elemente ausgenutzt). Zumeist wird für die Messungen an Pulvern Kupfer als Anodenmaterial in Röntgenröhren für die Kristallstrukturaufklärung verwendet, welches Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von etwa 0.154 nm emittiert (K_α-Strahlung, welche durch den Übergang von Elektronen aus der L in die K- ($K_\alpha 1$), bzw. der M in die K-Schale ($K_\alpha 2$) erzeugt wird). Da in der Regel mehrere Übergänge angeregt werden,

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

muss die erzeugte Röntgenstrahlung gefiltert werden, so dass möglichst Strahlung mit nur einer definierten Wellenlänge erhalten wird. Diese Monochromatisierung erfolgt durch absorbierende Metallfolien oder durch Beugung an einem Einkristall, der so ausgerichtet ist, dass nur eine Wellenlänge zu konstruktiver Interferenz führt.

Kristalline Materialien bestehen aus Millionen atombesetzten Netzebenen *hkl* mit einem Netzebenenabstand d_{hkl}. Die Miller-Indizes (*hkl*) werden für die Bezeichnung der Netzebenen verwendet. Sie sind die reziproken Werte der Schnittstellen der entsprechenden Netzebenen mit den kristallographischen Achsen, welche auf den kleinsten gemeinsamen Nenner gebracht wurden, so dass ganze Zahlen erhalten werden. Somit sind alle Ebenen mit identischen Miller-Indizes parallel und äquidistant zueinander und werden als Netzebenenschar bezeichnet. Daher erzeugen an diesen gestreute Röntgenstrahlen ein separates Signal. Im Falle einer bestimmten geometrischen Anordnung der einfallenden Strahlung zu einer Netzebenenschar, wie in Abbildung 2 gezeigt, kommt es zu konstruktiver Interferenz, da der Unterschied der Lauflänge zwischen den Netzebenen, 2Δ, ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge der eingesetzten Strahlung ist (siehe Gleichung (2)).

$$2\Delta = n\lambda \tag{2}$$

Die Bedingung für konstruktive Interferenz wird durch die Bragg-Gleichung (nach William Lawrence Bragg) beschrieben:

$$n\lambda = 2d_{hkl} sin\theta_{hkl}, \tag{3}$$

Dabei ist n eine natürliche Zahl (die Ordnung der Reflexion), λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, d_{hkl} der Abstand der jeweiligen Netzebenen zueinander und θ_{hkl} der Einfallswinkel der Strahlung. Der Längenunterschied der Laufwege der Lichtquanten zwischen den Netzebenen, $2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$, muss also ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge des verwendeten Lichts sein. Aus der Gleichung ist auch direkt ersichtlich, dass große Netzebenenabstände die Bragg-Bedingung bei kleinen Einfallswinkeln erfüllen, kurze Netzebenenabstände hingegen bei größeren Einfallswinkeln zu konstruktiver Interferenz führen.

2.5.1 Röntgenbeugung an Pulverproben

Die Strukturuntersuchung eines Materials mittels Röntgenbeugung kann an pulvrigen Proben wie auch an Einkristallen erfolgen. Die Beugung am Pulver kann in Reflexion oder Transmission gemessen werden. Im ersteren Fall wird das Pulver möglichst eben auf einen Probenträger aufgebracht, im Fall der Transmission wird es z. B. in ein dünnes Glasröhrchen gefüllt. Die Beugung am Pulver liefert Informationen über die gesamte Probe, wie z.B. die Identität derselben und ihre Phasenreinheit. Diese kann durch Vergleich mit Diffraktogrammen bekannter Verbindungen oft leicht bestimmt werden. Darüber hinaus lässt das Beugungsmuster Rückschlüsse auf die Raumgruppe zu. Zudem kann die mittlere Kristallitgröße, sowie mittlere Gitterverzerrung

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

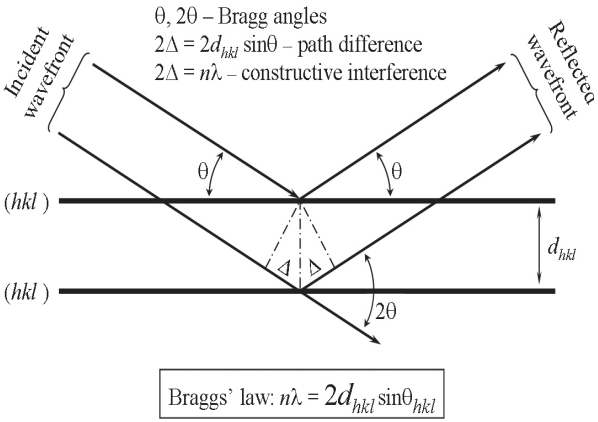

Abbildung 2: Die geometrische Anordnung welche der Bragg-Bedingung entspricht um konstruktive Interferenz zu beobachten. Bei einem Beugungswinkel von $2\theta_{hkl}$ kann die erhaltene Beugungsintensität mit einem Photodetektor oder einem anderem Röntgendetektor gemessen werden.[34]

aus der Reflexbreite bestimmt werden. Die relativen Intensitäten geben Aufschluss über die Verteilung der Elementspezies in den verschiedenen Netzebenen. Hierbei muss jedoch auf eine gute Probenvorbereitung geachtet werden um Textureffekte, also durch präferierte Positionierung asymmetrischer Kristallite (z.B. nadel- oder plättchenförmige Kristallite) im Pulver veränderte relative Intensitäten, zu vermeiden. Gründliches Mörsern kann diese Verfälschung verhindern. Die Pulverdiffraktogramme wurden am Stadi-P Diffraktometer der Firma STOE, Darmstadt in Debye-Scherrer-Geometrie aufgenommen. Als Röntgenstrahlung wurde Cu-Kα-Strahlung der Wellenlänge 0.154 nm verwendet, welche mit einem Germanium-Monochromator monochromatisiert und mit einem MYTHEN2 1K Detektor detektiert wurde. Die Proben wurden in abgeschmolzenen Glaskapillaren in Transmission gemessen. Ein Weg, um computergestützt die im Pulverdiffraktogramm enthaltenen Informationen zeitsparend zu gewinnen, ist die Rietveld-Methode.

2.5.2 Verfeinerung der Kristallstruktur mit Hilfe der Rietveld-Methode

Mitte der 60er-Jahre führte Hugo M. Rietveld eine Methode ein, mit deren Hilfe eine Kristallstruktur von einem Röntgenpulverdiffraktogramm gelöst werden kann. Diese Methode erlaubt es, ein berechnetes Profil dem gemessenen Profil anzupassen, sofern das Strukturmodel bekannt ist.[34] Die Strukturparameter des Models sowie die instrumentellen Parameter können auf diesem Wege extrahiert werden. Die Rietveldverfeinerung löst das folgende Gleichungssystem mittels einer nichtlinearen Minimierung der kleinsten Quadrate:

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

$$Y_1^{calc} = kY_1^{obs} \tag{4}$$
$$Y_2^{calc} = kY_2^{obs} \tag{5}$$
$$\ldots \tag{6}$$
$$Y_n^{calc} = kY_n^{obs}. \tag{7}$$

Dabei ist Y_i^{obs} die gemessene Intensität am Punkt i, Y_i^{calc} die berechnete Intensität, k der Musterskalierungsfaktor, und n die Gesamtzahl aller Datenpunkte im Diffraktogramm. Y_i^{obs} ist die Summe des Hintergrunds b_i und die Beiträge y_j der m überlappenden Bragg-Reflexe:

$$Y_i^{obs} = b_i + \sum_{j=1}^{m} I_j[y_j(x_j) + 0.5y_j(x_j + \Delta x_j)]. \tag{8}$$

I_j ist dabei die Intensität des j-ten Bragg-Reflexes, x_j = $2\theta_i$-$2\theta_j$ and Δx_j die Differenz zwischen den Bragg-Winkeln der $K_\alpha 2$ und $K_\alpha 1$ Komponenten der Doublets. Die Wellenlängen der Cu$K_\alpha 1$ (0.154060 nm) und Cu$K_\alpha 2$-Strahlung (0.154443 nm) sind so ähnlich, dass in den meisten Diffraktometern beide Wellenlängen eingestrahlt werden.
Die minimierte Funktion Φ lautet dann:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} w_i(Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2 \tag{9}$$

in welcher w_i gewichtet assoziiert ist mit dem i-ten Datenpunkt und k = 1. Die minimierte Funktion Φ zusammen mit Gleichung (9) ergibt:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} w_i(Y_i^{obs} - [b_i + K\sum_{j=1}^{m} I_j y_j(x_j)])^2, \tag{10}$$

sofern das Material einphasig ist, ansonsten gilt:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} w_i(Y_i^{obs} - [b_i + \sum_{l=1}^{p} K_l \sum_{j=1}^{m} I_{l,j}\{y_{l,j}(x_{l,j} + 0.5y_{l,j}(x_{l,j} + \Delta x_{l,j}))\}])^2, \tag{11}$$

wobei p die Anzahl der Bragg-Reflexe ist. K ist der Skalierungsfaktor im einphasigen Fall, K_I der Skalierungsfaktor im Falle eines Multiphasengemisches. I_j ist die integrierte Intensität des j-ten Bragg-Reflexes and $y_j(x_j)$ ist die empirische Reflexformfunktion. Die Güte der Rietveldverfeinerung wird durch entsprechende Gütezahlen bewertet, welche im Detail in 34 gegeben sind. In dieser Arbeit wird die gewichtete Profilabweichung R_{wp} verwendet, welche durch folgende Gleichung bestimmt wird:

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_{i=1}^{n} w_i(Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^{n} w_i(Y_i^{obs})^2}\right)^{1/2} \times 100\%. \tag{12}$$

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.