

**Temperaturabhängige
Kristallstrukturanalyse der modulierten
Festkörperstruktur von
trans-Tetraamminaquahydroxorhodium(III)-
diperchlorat**

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte

Dissertation

(D386)

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Jürgen Graf

Betreuer: Prof. Dr. W. Frank

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 25.03.2003

Kaiserslautern 2003

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 25.03.2003

Dekan: Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Frank

2. Berichterstatter: Prof. Dr. C. G. Kreiter

Meinen Eltern gewidmet

Motivation

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die modulierte Kristallstruktur der komplexionischen Verbindung *trans*-Tetraamminaquahydroxorhodium(III)-diperchlorat (**1**) mit Hilfe der Röntgenbeugung aufzuklären. Verbindung **1** bildet eine modulierte Kristallstruktur aus, in der sich die periodische Abweichung von der Grundstruktur kontinuierlich mit der Temperatur ändert. Die Periode der Modulationswelle kann kommensurabel oder inkommensurabel zu den Perioden des Translationengitters der Grundstruktur sein. Von besonderem Interesse ist die Rolle des verbrückenden $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Liganden in der modulierten Struktur von **1**.

Modulierte Strukturen entstehen in einem Festkörper als Folge konkurrierender Wechselwirkungen. Unter thermodynamischen Gesichtspunkten durchläuft eine Substanz dabei eine Phasenumwandlung zweiter Ordnung. Strukturelle Phasenumwandlungen zweiter Ordnung werden bedingt durch das „Ausfrieren“ eines bei höheren Temperaturen dynamischen Prozesses, wie einer Gitterschwingung oder einer Fehlordnung. Das Entstehen einer Modulationswelle ist immer mit einer Symmetriereduktion im Translationengitter des Kristalls verbunden. Die Symmetrie einer Kristallstruktur kann mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten sehr genau bestimmt werden. Aus dem temperaturabhängigen Verlauf des Symmetrieabbaus können dann Erkenntnisse über den Mechanismus der Überstrukturbildung gewonnen werden.

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse der temperaturabhängigen röntgenographischen Untersuchungen an mehreren Kristallen von **1** vorgestellt. Es wird gezeigt, dass die Symmetrie der modulierten Kristallstruktur von **1** nur sehr eingeschränkt mit den Methoden der konventionellen Kristallographie erfasst werden kann. Mit Hilfe eines höherdimensionalen mathematischen Formalismus wird die Symmetrie der kommensurabel modulierten Tieftemperaturstruktur von **1** ausführlich diskutiert. Auf den Erkenntnissen der Tieftemperaturstruktur aufbauend wird anschließend die inkommensurabel modulierte Raumtemperaturstruktur von **1** beschrieben. Die Diskussion der Ergebnisse aus den temperaturabhängigen Beugungsexperimenten liefert einen Erklärungsansatz für die Entstehung der modulierten Struktur von **1**. Diese Arbeit leistet somit einen Beitrag zu dem aktuellen Forschungsgebiet der aperiodischen Kristalle.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	APERIODISCHE KRISTALLE	1
1.2	URSPRUNG DER APERIODISCHEN FERNORDNUNG IN FESTKÖRPERN	2
1.3	DIE CHEMIE DES $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -IONS.....	5
2	KRISTALLOGRAPHIE IN (3+D)-DIMENSIONALEN RÄUMEN	7
2.1	APERIODISCHE KRISTALLE – DEFINITIONEN UND BEGRIFFSERKLÄRUNGEN	7
2.2	GRUNDLEGENDE IDEEN DER HÖHERDIMENSIONALEN KRISTALLOGRAPHIE	9
2.3	MODELLENTWICKLUNG EINER EINDIMENSIONAL MODULIERTE STRUKTUR	16
3	DIE KRISTALLCHEMIE VON <i>TRANS</i>-TETRAAMMINAQUAHYDROXORHODIUM(III)- DIPERCHLORAT	26
3.1	SYNTHESE UND KRISTALLZÜCHTUNG VON <i>TRANS</i> -TETRAAMMIN- AQUAHYDROXORHODIUM(III)-DIPERCHLORAT (1)	26
3.2	DAS RÖNTGENBEUGUNGSMUSTER VON <i>TRANS</i> -TETRAAMMIN- AQUAHYDROXORHODIUM(III)-DIPERCHLORAT (1)	29
3.2.1	Die Entdeckung der Satellitenreflexe im Beugungsbild der Raumtemperaturphase von 1	29
3.2.2	Die Temperaturabhängigkeit der Modulationsperiode	33
3.3	DIE KOMMENSURABEL MODULIERTE TIEFTEMPERATURSTRUKTUR VON <i>TRANS</i> -TETRAAMMINAQUAHYDROXORHODIUM(III)-DIPERCHLORAT (1) BEI 170 K	40
3.3.1	Datensammlung und Datenaufbereitung für die Tieftemperaturstruktur	40
3.3.2	Die Beschreibung der gemittelten Struktur	44
3.3.3	Die Symmetrie der kommensurabel modulierten Tieftemperaturstruktur.....	57
3.3.4	Lösung und Verfeinerung der kommensurabel modulierten Tieftemperaturstruktur im (3+1)-dimensionalen Überraum.....	77
3.3.5	Die Beschreibung der kommensurabel modulierten Kristallstruktur.....	110
3.3.6	Konventionelle Verfeinerung als 3×2 -fache Überstruktur.....	131

3.4	DIE INKOMMENSURABEL MODULIERTE RAUMTEMPERATURSTRUKTUR VON <i>TRANS</i> -TETRAAMMINAQUAHYDROXORHODIUM(III)-DIPERCHLORAT (1).....	137
3.4.1	Datensammlung und Datenaufbereitung für die Raumtemperaturstruktur	137
3.4.2	Lösung und Verfeinerung der inkommensurabel modulierten Raumtemperaturstruktur.....	139
3.5	DIE INTERPRETATION DER MODULIERTEN KRISTALLSTRUKTUR VON 1 ALS DOMÄNENSTRUKTUR	149
4	ZUSAMMENFASSUNG	154
5	LITERATURVERZEICHNIS.....	156
6	ANHANG.....	I

1 Einleitung

1.1 Aperiodische Kristalle

Nach einer Definition von *Hurlbut* ist ein Kristall ein anisotroper, homogener Festkörper mit dreidimensionaler Fernordnung.^[1] Entsprechend der in den Lehrbüchern vertretenen Anschauung wird die Fernordnung in einem Kristall im Allgemeinen durch eine dreidimensional periodische Anordnung der Bausteine (Atome, Moleküle und Ionen) realisiert.^[2] Das Kristallgitter kann mit drei linear unabhängigen Basisvektoren beschrieben werden, die die Translationsperioden des Gitters in den drei Raumrichtungen wiedergeben und die Elementarzelle aufspannen. Ist die Anordnung der Atome in dieser einen Elementarzelle bekannt, kennt man aufgrund der Translationssymmetrie die gesamte Kristallstruktur.

In einem Realkristall kann in einzelnen Teilbereichen die idealisierte dreidimensionale Ordnung durch Fehler im Kristallbau gestört sein. Die Struktur lässt sich aber dennoch mit einem Strukturmodell, das diese Fehler adäquat berücksichtigt, auf der Basis eines dreidimensional periodischen Gitters beschreiben.^[2] In amorphen Festkörpern treten die Defekte in einer solchen Vielfalt auf, dass die dreidimensionale Translationssymmetrie völlig verloren geht und man müsste die Position eines jeden einzelnen Atoms zur Strukturbeschreibung des amorphen Festkörpers angeben.^[3]

Mit der Entdeckung der Röntgenbeugung an Einkristallen durch *von Laue, Friedrich und Knipping*^[4] im Jahre 1912 glaubte man, in dem Auftreten einer diskreten Intensitätsverteilung beim Beugungsexperiment den direkten Beweis für die dreidimensional translationsperiodische Atomanordnung in Kristallen gefunden zu haben.^[5] Theoretische Untersuchungen von *Frenkel* und *Kontorowa*^[6,7] zur Stabilität von Atomanordnungen in einem geordneten Festkörper legten einige Jahre später die Vermutung nahe, dass entgegen der bis dahin gültigen Meinung auch aperiodische Atomanordnungen ohne dreidimensionale Translationssymmetrie zu stabilen, geordneten Festkörperstrukturen führen könnten.^[8] Basierend auf den Arbeiten von *de Wolff*^[9,10,11] zur Röntgenstrukturanalyse der inkommensurabel modulierten Kristallstruktur von $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$ konnten *de Wolff, Janssen* und *Janner* im Jahre 1981 erstmals eine einheitliche Theorie zur Beschreibung solcher

aperiodischen Festkörperstrukturen vorstellen.^[12] Das von ihnen entwickelte Konzept der höherdimensionalen Überraumgruppen beruht auf der Erweiterung des natürlichen, dreidimensionalen Raumes um weitere Dimensionen.^[9] Die dreidimensionale, aperiodische Kristallstruktur kann dadurch in einen höherdimensionalen, translationsperiodischen Überraum eingebettet werden. Mit Hilfe dieser höherdimensionalen Überraumbeschreibung konnten in den letzten Jahren eine Vielzahl von aperiodischen Festkörpern erfolgreich untersucht und strukturell charakterisiert werden.^[13, 14, 15]

Die Beugungsbilder von aperiodischen Kristallen sind durch diskrete Bragg-Reflexe gekennzeichnet. Dies beweist, dass die Strukturen solcher aperiodischen Kristalle völlig geordnet sind. Dennoch besitzen solche Strukturen keine dreidimensionale Translationssymmetrie. Die Erkenntnis, dass dreidimensionale Translationssymmetrie nicht notwendigerweise die Voraussetzung für eine Fernordnung im festen Zustand ist, wurde von *Janssen* in einer neuen Definition für den kristallinen Zustand zusammengefasst:^[16] das Fourier-Spektrum der Elektronendichte eines Kristalls, sein Beugungsbild also, sollte nur eine endliche Zahl von Basisperiodizitäten aufweisen. Nach dieser Definition kann die Ordnung in einer Festkörperstruktur über die Anzahl der Periodizitäten in ihrer Elektronendichtefunktion klassifiziert werden. In die Elektronendichtefunktion einer gewöhnlichen Kristallstruktur gehen drei Basisvektoren ein, die den Translationsperioden des Kristallgitters entsprechen. Für die Beschreibung einer aperiodischen Kristallstruktur werden zwischen vier und sechs Basisvektoren benötigt.^[15] In amorphen Festkörpern hingegen treten unendlich viele unterschiedliche Periodizitäten auf.^[3]

1.2 Ursprung der aperiodischen Fernordnung in Festkörpern

In den vergangenen zwanzig Jahren wurden mit den unterschiedlichsten chemischen Verbindungen eine Vielzahl von Experimenten durchgeführt, die belegen, dass aperiodische Kristallstrukturen in der Natur weitaus häufiger verbreitet sind, als bis dahin angenommen wurde.^[13, 14, 17, 18] Inkommensurabel modulierte Strukturen treten häufig als stabile Zwischenphase bei der Phasenumwandlung einer hochsymmetrischen Struktur in eine niedersymmetrische Überstruktur auf.^[19, 20] Zu den wichtigsten und gut charakterisierten Vertretern der modulierten Strukturen und der Kompositkristalle gehören Verbindungen mit Ladungs-^[14, 21] und Spindichtewellen^[22], anorganische und organische Supraleiter^[17, 23],

Ferroelektrika vom K_2SeO_4 -Typ^[14, 18, 24] und Kompositstrukturen von Metallchalkogeniden.^[14, 25, 26] Die Klasse der Quasikristalle scheint dagegen auf intermetallische Verbindungen beschränkt zu sein.^[15]

Wie in dem vorangegangenen Kapitel angedeutet wurde, gibt es keinen zwingenden Grund dafür, dass eine bei einer bestimmten Temperatur stabile und geordnete Struktur dreidimensionale Periodizität besitzen muss. Vielmehr kann eine stabile Struktur mit Fernordnung auch durch eine aperiodische Anordnung der Bausteine erreicht werden. Ein einfaches statisches Modell zur Beschreibung einer eindimensionalen Struktur mit aperiodischer Fernordnung ist das *Frenkel-Kontorowa-Modell*.^[6, 7, 8, 27] In diesem Modell sind die Atome über Bindungen zu einer eindimensional unendlichen Kette verknüpft. Diese eindimensional unendliche Kette wird mit einem externen Potentialfeld überlagert, welches im einfachsten Fall einen sinusförmigen Verlauf besitzt. Ob sich eine periodische oder aperiodische Fernordnung der Atome in der Kette ergibt, wird bestimmt durch das Verhältnis zwischen der Wechselwirkung der einzelnen Atome mit dem externen Potential und der Stärke der Bindung zwischen den Atomen. Dieses einfache Modell verdeutlicht eindrucksvoll, dass für das Auftreten von aperiodischen Strukturen immer konkurrierende kurzreichweitige Wechselwirkungen vorliegen müssen.^[13, 28]

In den letzten Jahren wurde eine Reihe von mathematischen Ansätzen entwickelt, die eine Einbeziehung von dynamischen Faktoren erlauben und somit eine möglichst genaue und realistische physikalische Beschreibung des Mechanismus der Entstehung von komplexen aperiodischen Strukturen ermöglichen.^[13, 18, 27] Das wichtigste Modell ist das *ANNNI-Modell* (*anisotropic-next-nearest-neighbor-Ising-Modell*).^[8, 27] In diesem Modell gehen die Atome einer dreidimensionalen Basisstruktur Wechselwirkungen mit dem nächsten und übernächsten Nachbarn ein. Sind diese Wechselwirkung hinreichend anharmonisch,^[29] entstehen Bereiche mit Frustration, die sich mit einer eigenen Periodizität durch die Struktur fortsetzen.^[28, 30] Mit diesem Modell kann das Auftreten von modulierten Kristallstrukturen, aber auch von Kompositstrukturen und Quasikristallen effektiv erklärt werden.^[14, 28] Eine Sonderstellung nehmen modulierte Strukturen mit Ladungsdichtewellen ein.^[14] Solche Strukturen entstehen bei elektrisch leitenden Verbindungen (Metalle, metallisch leitende Polymere^[31]) durch eine Peierls-Verzerrung.^[32] Konkurrierende Wechselwirkungen zwischen den Elektronen im Valenzband und den Atomen der Basisstruktur führen dabei zu einer strukturellen Phasenumwandlung vom metallischen Leiter zum Isolator.

Inkommensurabel modulierte Strukturen, in denen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Bausteinen eine entscheidende Rolle spielen, werden bei tiefen Temperaturen für einige organische Moleküle mit inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken (z. B. Thioharnstoff^[33], 15-Bromo-9-hydroxyphenalenon^[34]) und für einige Salze einfacher anorganischer und organischer Säuren^[14, 35] gefunden. So besitzt die Struktur von Ammonium-natrium-tartrat-tetrahydrat (das Ammoniumderivat des Rochelle-Salzes) bei Raumtemperatur eine periodische Struktur.^[36] Bei einer Temperaturerniedrigung durchläuft die Verbindung eine inkommensurabel modulierte Phase bei 109 K, bevor die Struktur bei 100 K in eine ferroelektrische Phase übergeht. Diese temperaturabhängige Abfolge von Phasen ist typisch für eine ganze Reihe von Salzen organischer und anorganischer Säuren, die bei tiefen Temperaturen ferroelektrische Eigenschaften zeigen.^[14, 18, 24] Einige dieser Verbindungen (z. B. Ammoniumhydrogenselenat^[37]) besitzen zudem bei Raumtemperatur superprotonische Leitfähigkeit. Erst kürzlich wurden auch inkommensurabel modulierte Strukturen für einige Hochdruckphasen von Eis gefunden.^[38]

Untersuchungen der Gitterdynamik in modulierten und nicht modulierten Systemen legen die Vermutung nahe, dass das Entstehen von inkommensurabel modulierten Strukturen bei tiefen Temperaturen durch das Ausfrieren einer Gitterschwingung zu verstehen ist.^[29] In Verbindungen mit Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Bausteinen ist dieser Prozess gekoppelt mit der Ausordnung der Protonen in den Wasserstoffbrückenbindungen.^[39, 40, 41] Eine entscheidende Voraussetzung scheint dabei zu sein, dass die Bindungsverhältnisse in den Wasserstoffbrückenbindungen einem asymmetrischen Doppelminimumspotential entsprechen.^[41] Der genaue Mechanismus für solche Phasenübergänge ist jedoch noch nicht geklärt.

Mittlerweile kennt man auch einige Verbindungen mit Wasserstoffbrücken, die bei Raumtemperatur inkommensurabel modulierte Strukturen besitzen. Hierzu gehören die so genannten Harnstoff-Einlagerungsverbindungen^[42], ionische Verbindungen wie z. B. Kalium-tetrafluorodihydroxoarsenat^[43] und einige Säure-Base-Addukte aus langkettigen Dicarbonsäuren und Urotropin.^[44, 45] Für letztere Verbindungsklasse konnte erst kürzlich die Entstehung einer inkommensurabel modulierten Struktur erfolgreich mit Hilfe der Molekulardynamik simuliert werden.^[46]

1.3 Die Chemie des $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Ions

Die Hydrate des Protons und des Hydroxidions spielen in vielen Bereichen der Chemie eine große Rolle.^[47, 48, 49] Die elektronische Struktur und die Dynamik der Wasserstoffbrückenbindungen in diesen ionischen Clustern ist von fundamentaler Bedeutung für das Verständnis der Protonentransferreaktion. Vor allem die Monohydrate $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$ und $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ sind von großem Interesse.^[50, 51, 52, 53, 54]

Im Gegensatz zu den Hydraten des Protons^[55, 56, 57, 58, 59, 60, 61] sind von den Hydraten des Hydroxidions nur sehr wenige gut charakterisierte Spezies bekannt.^[62, 52] Das isolierte $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Ion wurde bisher nur in einigen Zeolithen gefunden und strukturell untersucht.^[63, 64, 65] In den Monohydraten der Alkalimetallhydroxide konnten $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Ionen als Bausteine von ein- und zweidimensionalen polyanionischen Netzwerken mittels Röntgen- und Neutronenbeugung eindeutig nachgewiesen werden.^[66, 67, 68, 69] Einen Sonderfall stellt die Struktur des Lithiumhydroxid-monohydrats dar, in der die Lithiumionen über diskrete cyclische $[\text{H}_6\text{O}_4]^{2-}$ -Ionen verbunden sind.^[70, 71] In den höheren Hydraten der Alkalimetallhydroxide^[72, 73, 74] und in einigen Hydraten organischer Verbindungen^[75, 76] bilden die OH^- -Ionen und H_2O -Moleküle zweidimensionale Netzwerke und komplexe dreidimensionale Clathratstrukturen.

Diskrete $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Einheiten wurden in den letzten Jahren zunehmend als verbrückende Liganden in den Festkörperstrukturen einer Vielzahl von komplexionischen Verbindungen gefunden.^[77, 78, 79, 80, 81, 82] In diesen Verbindungen verknüpfen die $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Ionen Metallionen zu zwei- und mehrkernigen Komplexen. In seltenen Fällen bilden die $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Brückenliganden über terminale OH-Bindungen Wasserstoffbrücken zu weiteren Wassermolekülen aus, so dass, formal betrachtet, $[\text{H}_5\text{O}_3]^-$ - und $[\text{H}_7\text{O}_4]^-$ -Ionen entstehen.^[83, 84, 85] Diese aquahydroxo-verbrückten Metallkomplexe sind bei der Hydrolyse von Metallionen in Lösung und an der Oberfläche von Festkörpern als primäre Hydrolyseprodukte von zentraler Bedeutung.^[79, 86] In jüngster Zeit wurde auch die Rolle $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -verbrückter Metallcluster bei enzymatischen Reaktionen^[87] und bei intermolekularen Elektronenübertragungsprozessen^[88, 89] diskutiert. In Verbindungen, in denen die Metallionen ein magnetisches Moment besitzen, scheint die $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Brücke eine Schlüsselrolle bei einem antiferromagnetischen Austausch zwischen den Metallzentren zu spielen.^[84, 90, 91, 99, 100]

Strukturchemisch sehr gut charakterisiert sind einige Festkörperstrukturen von Mineralien des Natrochalcit-Typs $(M^I Cu_2(H_3O_2)(SO_4)_2$ mit $M^I = \text{Alkalimetallion}$).^[92, 93, 94, 95] Die $[H_3O_2]^-$ -Ionen verbrücken in diesen Verbindungen die Kupferatome zu eindimensional unendlichen Ketten. Ähnliche eindimensional unendliche Ketten, in denen Metallzentren über $[H_3O_2]^-$ -Brücken verbunden sind, wurden in einer Reihe weiterer Verbindungen gefunden.^[84, 96, 97, 98, 99, 100]

Die Situation in der zentralen Wasserstoffbrücke zwischen dem Hydroxidion und dem Wassermolekül wurde bisher nur in zwei Verbindungen des Natrochalcit-Typs^[94, 95, 101] und in den Monohydraten des Natriumhydroxids^[66] und Cäsiumhydroxids^[69] mit Hilfe von Neutronenbeugung genauer untersucht. Die O-O-Abstände in den $[H_3O_2]^-$ -Einheiten dieser Strukturen liegen zwischen 2,44 Å und 2,69 Å. Die Ergebnisse aus den Beugungsexperimenten deuten darauf hin, dass in den $[H_3O_2]^-$ -Ionen dieser Verbindungen Wasserstoffbrückenbindungen mit Doppelminimumpotentialen vorliegen. Neuere theoretische Untersuchungen belegen, dass die Energiebarriere in dem Doppelminimumpotential des $[H_3O_2]^-$ -Ions sehr gering ist, wodurch der Schwingungsgrundzustand des Protons energetisch über der Energiebarriere liegen sollte.^[50, 102] Dies würde, effektiv betrachtet, einem Einfachminimumpotential gleich kommen.^[50]

2 Kristallographie in $(3+d)$ -dimensionalen Räumen

In diesem Kapitel sollen einige Begriffserklärungen zu den aperiodischen Kristallen gegeben werden und die grundlegenden Prinzipien des Konzepts der höherdimensionalen Kristallographie eingehend erläutert werden. Ein besonderes Augenmerk gilt dabei der Klasse der eindimensional modulierten Strukturen.

2.1 Aperiodische Kristalle – Definitionen und Begriffserklärungen

Aperiodische oder quasiperiodische Kristalle haben perfekt geordnete Strukturen ohne dreidimensionale Translationssymmetrie. Die Klasse der aperiodischen Kristalle unterteilt man in inkommensurabel modulierte Kristalle, inkommensurable Kompositkristalle und Quasikristalle.^[14, 15]

Nach *de Wolff* entsteht eine modulierte Kristallstruktur formal aus einer dreidimensional translationsperiodischen Basisstruktur, deren Elektronendichte von einer periodischen Störung überlagert ist.^[9] Diese Störung kann sich entlang einer oder mehrerer Richtungen im Raum fortsetzen. Dementsprechend spricht man von einer ein-, zwei- oder dreidimensional modulierten Struktur. Die Verzerrung des Basiskristallgitters erfolgt durch die periodische, aber nicht notwendigerweise harmonische Modulation bestimmter Strukturparameter einer Atomlage. Die Symmetrie der Basisstruktur wird dabei durch die Modulationswelle erniedrigt. Man unterscheidet ganz allgemein zwischen displaziver Modulation und Dichtemodulation. Eine displazive Modulation entsteht durch eine periodische Auslenkung der Atome aus ihren mittleren Lage. Die Dichtemodulation ist eine periodische Modulation des Besetzungsfaktors einer Atomlage. In manchen modulierten Strukturen sind zusätzlich die anisotropen Auslenkungsparameter, die die thermische Bewegung der Atome beschreiben, periodisch moduliert.^[14, 103] In Strukturen magnetischer Verbindungen kann auch die Orientierung der magnetischen Momente einer periodischen Störung unterliegen.^[13, 14] Die periodischen Funktionen, die die Modulation der Strukturparameter beschreiben, sind in einer modulierten Struktur für jedes kristallographisch unabhängige Atom verschieden. Es können auch mehrere Parameter einer Atomlage gleichzeitig moduliert sein. Der Wellenvektor \mathbf{q} der periodischen Modulation ist aber für die Modulationsfunktionen aller Atomlagen in der

Struktur gleich.

Im Beugungsbild von modulierten Strukturen machen sich die periodischen Störungen durch das Auftreten von schwachen Bragg-Reflexen, den sogenannten Satelliten, bemerkbar, die um die intensitätsstarken Hauptreflexe der Basisstruktur angeordnet sind. Dieser Effekt ist in der Optik schon seit Beginn des neunzehnten Jahrhunderts bekannt. Bei der optischen Beugung an Strichgittern treten aufgrund periodischer Störungen des Gitters intensitätsschwache Nebenmaxima auf, die als „Gittergeister“ bezeichnet werden.^[14] In Röntgenbeugungsexperimenten hatte erstmals *Dehlinger* 1927 auf Debye-Scherrer-Aufnahmen an kalt bearbeiteten Metallproben Linienverbreiterungen beobachtet, deren Zustandekommen er mit periodischen Verzerrungen des Kristallgitters deutete.^[104]

Vernachlässigt man die Satellitenreflexe bei der Berechnung der Strukturformfaktoren, so erhält man als Fourier-Transformierte die translationssymmetrische gemittelte Struktur. In der gemittelten Struktur ist die Modulation über alle Elementarzellen gemittelt und sie stellt daher nur eine fiktive Struktur dar. Die Mittelung der Modulation macht sich dabei durch ungewöhnlich große anisotrope Auslenkungsparameter bemerkbar. Die real existierende, nicht modulierte Struktur nennt man dagegen Basisstruktur. Im Beugungsbild der Basisstruktur treten keine Satellitenreflexe auf. Die Basisstruktur entspricht oft der hochsymmetrischen Kristallstruktur einer Hochtemperaturphase.

Im Gegensatz zu den Beugungsmustern von modulierten Strukturen treten in den Beugungsbildern von Kompositstrukturen keine schwachen Satellitenreflexe, sondern zwei oder mehrere Sets von Hauptreflexen auf. Kompositstrukturen entstehen durch kohärente Verwachsung von wenigstens zwei unterschiedlichen Substrukturen, von denen jede ein eigenes periodisches Basisgitter besitzt.^[14] Die Periodizitäten der Basisgitter sind untereinander entlang wenigstens einer Richtung verschieden.^[105] Die Struktur einer Kompositverbindung kann durch je eine modulierte Struktur für jede Substruktur beschrieben werden. Die Periode der Modulation in der als Basis gewählten Substruktur ist dabei gegeben durch die Periodizitäten des Gitters der anderen Substruktur. Dadurch enthalten die Hauptreflexe der einen Substruktur die Informationen über die Modulation der anderen Substruktur.

In Quasikristallen, die erstmals 1984 in abgeschreckten Al-Mn-Legierungen entdeckt wurden,^[106] gibt es keine Basis- oder Substruktur mit dreidimensionaler Translationssymmetrie.^[14] Sie besitzen vielmehr Strukturen, die dreidimensionale

Fernordnung aufweisen und deren Beugungsmuster eine nicht-kristallographische Punktsymmetrie (5-, 7- und höherzählige Drehachsen) zeigen.^[15] Die Raumerfüllung in quasikristallinen Strukturen erfolgt mit zwei unterschiedlichen rhomboedrischen Elementarzellen auf strikt aperiodische Weise.^[14, 15] Die Strukturen von Quasikristallen können mit Hilfe von zwei- und dreidimensionalen Penrose-Mustern verstanden werden.^[17, 107, 108, 109, 110, 111]

In aperiodischen Kristallen sind die Atome weder periodisch geordnet wie in Kristallen, noch unregelmäßig verteilt wie in Gläsern. Trotz der unterschiedlichen Möglichkeiten, aperiodische Fernordnung zu erreichen, ist es um so bemerkenswerter, dass der von *de Wolff, Janssen* und *Janner* ursprünglich für modulierte Strukturen entwickelte Überraumansatz zur Strukturbeschreibung aller drei Klassen von aperiodischen Kristallen herangezogen werden kann.^[14, 15, 112] Der Überraumansatz zur Strukturbeschreibung und Verfeinerung von aperiodischen Kristallstrukturen beruht im Wesentlichen auf der Erweiterung des natürlichen Kristallraumes durch die Einführung weiterer Dimensionen. Da es sich bei der hier beschriebenen Verbindung um eine Substanz mit einer eindimensional modulierten Kristallstruktur handelt, sollen sich im Folgenden die Erläuterungen zu dem Konzept der Kristallographie in höherdimensionalen Räumen auf die Analyse von solchen eindimensional modulierten Strukturen beschränken.

2.2 Grundlegende Ideen der höherdimensionalen Kristallographie

In einer modulierten Struktur ist die translationsperiodische Elektronendichte der Basisstruktur einer periodischen Modulation unterworfen. Ist der Quotient aus der Periode der Modulation und der Translationsperiode des Basisgitters in Modulationsrichtung rational, spricht man von einer kommensurabel modulierten Struktur. Eine kommensurabel modulierte Struktur kann generell als Überstruktur unter einer überschaubaren Vervielfachung der Elementarzelle der Basisstruktur beschrieben werden. Die Symmetrie der Überstruktur kann mit einem der 230 Raumgruppentypen beschrieben werden.^[113] Ist das Verhältnis der Perioden aber irrational, spricht man von einer inkommensurabel modulierten Struktur. Durch die Inkommensurabilität der Perioden wird die Translationssymmetrie in der modulierten Struktur zerstört und es gibt keine dreidimensionale Elementarzelle mehr. Eine inkommensurabel modulierte Struktur ist daher nur noch in maximal zwei unabhängigen Raumrichtungen

translationsperiodisch. Zurück bleibt ein pseudotranslationssymmetrisches Gitter der gemittelten Struktur. In einer eindimensional inkommensurabel modulierten Kristallstruktur setzt sich die Modulationswelle in Form von Ebenenwellen durch den Kristall fort. Die eindimensional modulierte Struktur besitzt somit nur noch in den zwei Raumrichtungen senkrecht zu der Modulationsrichtung Translationssymmetrie. In Modulationsrichtung wird die Translationssymmetrie durch die inkommensurable Modulationswelle zerstört. Der Wellenvektor \mathbf{q} der Modulation steht senkrecht auf den Wellenfronten der Ebenenwelle. Der Kehrwert seines Betrages entspricht der Wellenlänge λ der Modulation. Da jede irrationale Größe durch eine rationale Zahl angenähert werden kann, könnten solche Kristallstrukturen näherungsweise mit riesigen Elementarzellen als Überstrukturen gedeutet werden. Praktisch sind solche riesigen Überstrukturen wegen der hohen Anzahl an benötigten Parametern und der viel zu geringen Anzahl an beobachtbaren Reflexen aber nicht mehr zu handhaben.

Der irrationale Wert wenigstens einer der Komponenten des Modulationswellenvektors \mathbf{q} ist somit der entscheidenden Unterschied zwischen einer inkommensurabel modulierten Struktur und einer Überstruktur. Die Irrationalität einer Größe kann aber nicht gemessen werden. Eine scharfe Trennung in inkommensurabel und kommensurabel modulierte Strukturen ist daher nicht möglich.^[114] Die Inkommensurabilität gilt als nachgewiesen, wenn der Quotient aus der Periode der Modulationswelle und der Gittertranslationsperiode keine kleine rationale Zahl ist und sich der Modulationswellenvektor stetig als Funktion einer Zustandsvariablen wie Druck, Temperatur oder chemischer Zusammensetzung ändert.^[9, 103, 115]

Da inkommensurabel modulierte Kristallstrukturen Fernordnung besitzen, treten in ihren Beugungsbildern scharfe Bragg-Reflexe auf. Wegen der irrationalen Komponente des q -Vektors können die Satellitenreflexe im Diffraktogramm einer d -dimensional modulierten Struktur nur mit $3 + d$ ganzzahligen Indizes eindeutig indiziert werden.^[14, 116] Die Position eines jeden Bragg-Reflexes im Beugungsbild einer modulierten Struktur ist durch einen Streuvektor \mathbf{H} nach Gleichung (1) gegeben zu:

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^n h_i \mathbf{a}_i^* = h_1 \mathbf{a}_1^* + h_2 \mathbf{a}_2^* + h_3 \mathbf{a}_3^* + \dots + h_n \mathbf{a}_n^*. \quad (1)$$

h_1, \dots, h_n sind ganzzahlige Reflexindizes und $\mathbf{a}_1^*, \dots, \mathbf{a}_n^*$ stellen ein Set rational unabhängiger Basisvektoren dar. Für modulierte Strukturen sind oft bis zu fünf Basisvektoren zur Indizierung des Beugungsbildes nötig; für ikosaedrische Quasikristalle sind sogar sechs

Basisvektoren erforderlich. Die Vektoren \mathbf{a}_1^* , \mathbf{a}_2^* und \mathbf{a}_3^* spannen das reziproke Gitter der gemittelten Struktur auf und sind linear unabhängig von einander. Die verbleibenden reziproken Vektoren \mathbf{a}_{3+d}^* sind linear abhängig von den Basisvektoren der gemittelten Struktur und können somit als Linearkombination dargestellt werden:

$$\mathbf{a}_{3+d}^* = \sum_{i=1}^3 q_{di} \mathbf{a}_i^*. \quad (2)$$

Demnach lässt sich jeder Reflex im Beugungsbild einer eindimensional modulierten Struktur mit einem Modulationswellenvektor \mathbf{q} wie folgt durch einen Streuvektor \mathbf{H} darstellen:

$$\mathbf{H} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^* + m \mathbf{q} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^* + m (q_1 \mathbf{a}^* + q_2 \mathbf{b}^* + q_3 \mathbf{c}^*). \quad (3)$$

q_1 , q_2 und q_3 sind die Komponenten des q -Vektors. Die intensitätsstärksten Reflexe im Beugungsbild der modulierten Struktur sind die Hauptreflexe ($m = 0$). Sie stellen das reziproke Gitter der translationsperiodischen, gemittelten Struktur dar. Die Satellitenreflexe ($m \neq 0$) enthalten die Informationen über die periodische Störung des Kristallgitters. Die Intensität der Satellitenreflexe fällt in der Regel sehr schnell mit steigendem Index m ab. Selten werden daher Satellitenreflexe höherer Ordnung als $|m| = 3$ beobachtet.^[14]

In einer inkommensurabel modulierten Kristallstruktur geht die dreidimensionale Translationssymmetrie aufgrund des irrationalen Verhältnisses der Wellenlänge der periodischen Modulation zu den Translationsperioden des Basissgitters verloren. Die Symmetrie der modulierten Struktur kann daher nicht mehr mit einer der 230 dreidimensionalen Raumgruppen beschrieben werden. Durch das Fehlen einer solchen Symmetrieinformation ist es nicht möglich, einen minimalen Satz von Parametern zur Modellierung und Verfeinerung einer inkommensurabel modulierten Struktur im dreidimensionalen Kristallraum festzulegen. Anfang der siebziger Jahre erkannte *de Wolff*, dass man die Translationssymmetrie einer inkommensurabel modulierten Struktur wiederherstellen kann, wenn man die Struktur in einen höherdimensionalen Raum einbettet.^[9, 10, 11] Auf diesem Grundgedanken basierend konnten *de Wolff*, *Janssen* und *Janner* ein Konzept entwickeln, welches eine einfache Parametrisierung einer modulierten Struktur in einem höherdimensionalen Raum ermöglicht.^[9, 12] Demnach hat eine d -dimensional

modulierte Struktur Translationssymmetrie in einem (3+d)-dimensionalen Raum. Da Verbindung **1** eine eindimensional modulierte Struktur ausbildet, hat sie Translationssymmetrie im vierdimensionalen Überraum. Ihre Symmetrie wird vollständig durch eine vierdimensionale Überraumgruppe wiedergegeben. Die möglichen vierdimensionalen Überraumgruppen für eindimensional modulierte Strukturen, die so genannten (3+1)-dimensionalen Überraumgruppen, sind in den *International Tables for Crystallography* tabelliert.^[116]

Im Folgenden soll die mathematische Konstruktion des vierdimensionalen Kristallraumes für eine eindimensional modulierte Struktur näher erläutert werden. Die Satellitenreflexe im Beugungsbild einer eindimensional modulierten Kristallstruktur können nur mit einem vierten Vektor, dem Modulationswellenvektor \mathbf{q} , nach Gleichung (3) ganzzahlig indiziert werden. Das Beugungsbild des Kristalls ist aber dreidimensional. Nach *de Wolff* kann das Beugungsbild im dreidimensionalen Raum als Projektion eines hypothetischen vierdimensionalen reziproken Gitters entlang eines Vektors \mathbf{e}_4 verstanden werden.^[9] \mathbf{e}_4 ist ein Einheitsvektor, der senkrecht auf dem physikalischen Raum R_3 steht. Das vierdimensionale reziproke Gitter wird durch die vier Basisvektoren \mathbf{a}_i^* ($i = 1, 2, 3, 4$) aufgespannt:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1^* &= \mathbf{a}^* ; \mathbf{a}_2^* = \mathbf{b}^* ; \mathbf{a}_3^* = \mathbf{c}^* ; \\ \mathbf{a}_4^* &= \mathbf{q} + \mathbf{e}_4 . \end{aligned} \tag{4}$$

Die reziproken Basisvektoren \mathbf{a}_1^* , \mathbf{a}_2^* und \mathbf{a}_3^* liegen in R_3 . Die Hauptreflexe stellen somit ein dreidimensionales Beugungsbild dar, in welches die Satelliten aus dem hypothetischen vierdimensionalen reziproken Gitter hineinprojiziert werden. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 1 die Entstehung des Beugungsbildes einer eindimensional modulierten Struktur durch die Projektion der Satellitenreflexe aus dem vierdimensionalen Beugungsraum schematisch dargestellt.

Das so konstruierte vierdimensionale reziproke Gitter kann als die Fourier-Transformierte einer vierdimensionalen Elektronendichte ρ_s eines fiktiven vierdimensionalen Überkristalls aufgefasst werden. Die vierdimensionale Elektronendichte ρ_s besitzt Translationssymmetrie. Der Projektion des vierdimensionalen Beugungsraumes auf R_3 entspricht im

korrespondierenden Fourier-Raum, dem vierdimensionalen Kristallraum, ein dreidimensionaler Schnitt durch die vierdimensionale Elektronendichte ρ_s senkrecht zu e_4 .

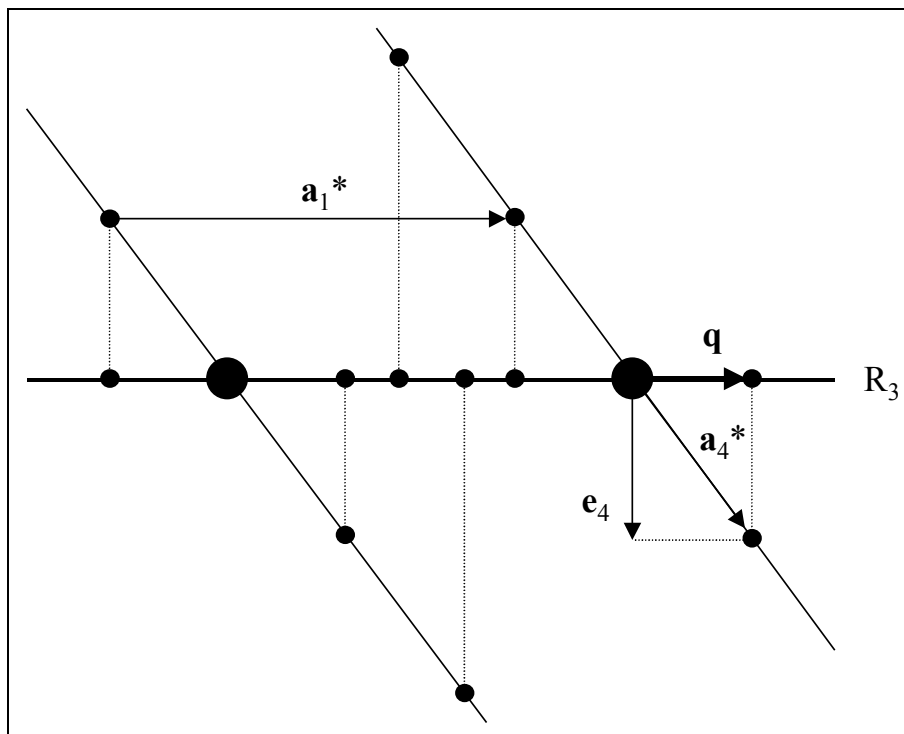


Abbildung 1: Projektion der Punkte eines vierdimensionalen reziproken Gitters in den dreidimensionalen Beugungsraum einer inkommensurabel modulierten Struktur. R_3 ist auf eine Gerade projiziert. Zur Illustration anhand des zweidimensionalen Beispiels wurde willkürlich der reziproke Basisvektor \mathbf{a}_1^* gewählt. Die größer gezeichneten Punkte entsprechen den Hauptreflexen, die kleiner gezeichneten den Satellitenreflexen.

Aus den vier Basisvektoren \mathbf{a}_i^* des reziproken Gitters können die vier Basisvektoren \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, 3, 4$) des entsprechenden vierdimensionalen Kristallgitters abgeleitet werden. Die Basisvektoren des reziproken und des direkten Gitters sind dabei orthogonal zu einander.^[2]

$$\mathbf{a}_k^* \cdot \mathbf{a}_{k'} = \delta_{kk'} \quad (\text{mit } k, k' = 1, 2, 3, 4). \quad (5)$$

Die Basisvektoren \mathbf{a}_i , die die Elementarzelle im vierdimensionalen Kristallraum aufspannen, ergeben sich mit Gleichung (5) zu:

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= \mathbf{a} - q_1 \mathbf{e}_4; \quad \mathbf{a}_2 = \mathbf{b} - q_2 \mathbf{e}_4; \quad \mathbf{a}_3 = \mathbf{c} - q_3 \mathbf{e}_4; \\ \mathbf{a}_4 &= \mathbf{e}_4.\end{aligned}\tag{6}$$

Die drei Vektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} und \mathbf{c} sind die Basisvektoren der gemittelten Struktur. Sie werden auch als externe Dimensionen^[116] bezeichnet und liegen in R_3 . Der vierte Basisvektor \mathbf{a}_4 repräsentiert die interne Dimension und definiert den so genannten Eigenschaftsraum.^[116] \mathbf{a}_4 steht senkrecht auf den drei Basisvektoren des dreidimensionalen Kristallraumes, wodurch für die fraktionierten Koordinaten x_i ($i=1, 2, 3, 4$) im dreidimensionalen Schnitt des Kristallraumes gelten muss:

$$\mathbf{e}_4 \cdot (x_1 \mathbf{a}_1 + x_2 \mathbf{a}_2 + x_3 \mathbf{a}_3 + x_4 \mathbf{a}_4) = 0.\tag{7}$$

Gleichung (7) definiert den physikalischen Raum R_3 als Hyperebene im vierdimensionalen Überraum.^[9] Die fraktionierten Koordinaten x_i ($i=1, 2, 3, 4$) beziehen sich auf die Atomlage in der modulierten Struktur. Mit den Gleichungen (6) und (7) erhält man damit für die Koordinate x_4 :

$$x_4 = q_1 x_1 + q_2 x_2 + q_3 x_3 = (q_1 \mathbf{a}^* + q_2 \mathbf{b}^* + q_3 \mathbf{c}^*) \cdot (x_1 \mathbf{a} + x_2 \mathbf{b} + x_3 \mathbf{c}) = \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}.\tag{8}$$

\mathbf{r} ist ein Ortsvektor in der modulierten Struktur. Die Koordinate x_4 des vierten Basisvektors ist das Skalarprodukt des Modulationsvektors \mathbf{q} mit dem entsprechenden Vektor \mathbf{r} in R_3 . Damit entsteht eine inkommensurabel modulierte Struktur genau dann durch einen Schnitt parallel zu R_3 , wenn der Schnitt bei einem irrationalen Wert von x_4 erfolgt.

Die Position \mathbf{r} eines Atoms ν in der modulierten Struktur stellt man im Allgemeinen mit Hilfe der Koordinaten $\bar{x}_{i,\nu}$ in der gemittelten Struktur und der Modulationsfunktion $\mathbf{u}_\nu(\bar{x}_{4,\nu})$ dar.^[14]

$$\begin{aligned} x_{i,\nu} &= \bar{x}_{i,\nu} + \mathbf{u}_\nu(\bar{x}_{4,\nu}) \quad \text{mit } i = 1, 2, 3 \\ x_{4,\nu} &= \bar{x}_{4,\nu} + \mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_\nu(\bar{x}_{4,\nu}). \end{aligned} \quad (9)$$

Die dreidimensionale aperiodische Elektronendichte ρ einer inkommensurabel modulierten Struktur ist ein Ausschnitt aus einer gedachten vierdimensionalen periodischen Elektronendichte ρ_s . Die Atome sind im vierdimensionalen Kristallraum nicht mehr punktförmig, sondern eindimensional kontinuierliche Stränge, die sich im Falle einer harmonischen Auslenkungswelle sinusförmig entlang \mathbf{e}_4 durch den hypothetischen Überkristall ziehen.^[9] Bei einer Modulation der Besetzungswahrscheinlichkeit einer Atomlage ν zeigt der kontinuierliche Strang, der die vierdimensionale Elektronendichte ρ_s auf der Lage ν repräsentiert, alternierend Verdichtungen und Ausdünnungen der Elektronendichte ρ_s . In Abbildung 2 ist eine modulierte Struktur mit einer displaziven Modulation und einer Dichtemodulation als zweidimensionale Beispiele dargestellt.

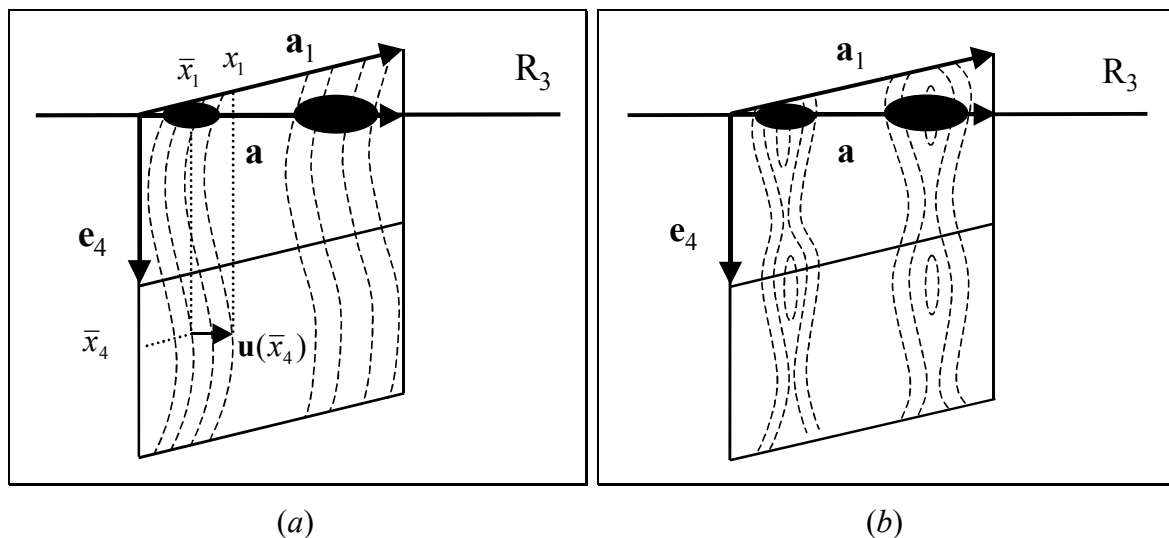


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Elektronendichte ρ_s einer modulierten Struktur mit einer Auslenkungsmodulation (a) und mit einer Dichtemodulation (b).^[2] Die Ellipsoide repräsentieren die Elektronendichte ρ in R_3 . In Abbildung 2a ist der Zusammenhang zwischen den Koordinaten in der gemittelten Struktur und in der modulierten Struktur aufgezeigt.

Da prinzipiell beliebig viele Schnitte durch die Elektronendichte ρ_S senkrecht zu \mathbf{a}_4 möglich sind, ist die Koordinate x_4 von der Wahl des Ursprungs auf der a_4 -Achse abhängig. Durch das Einführen einer neuen Variablen t mit:

$$t = -q_1x_1 - q_2x_2 - q_3x_3 + x_4 = -\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} + x_4 \quad (10)$$

kann die modulierte Struktur mit den Basisvektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} der gemittelten Struktur und \mathbf{e}_4 beschrieben werden.^[9, 116] Ein Ortsvektor \mathbf{r} in der vierdimensionalen Elementarzelle wird dadurch definiert zu:

$$\mathbf{r} = x_1\mathbf{a} + x_2\mathbf{b} + x_3\mathbf{c} + t\mathbf{e}_4. \quad (11)$$

x_1, x_2, x_3 und t sind die fraktionierten Koordinaten des Vektors \mathbf{r} . Mit der Variablen t wird die Lage des Ursprungs entlang \mathbf{a}_4 fixiert. Der physikalische Raum ist durch Gleichung (11) definiert bei $t = 0$.

2.3 Modellentwicklung einer eindimensional modulierte Struktur

In diesem Kapitel sollen einfache Gleichungen für den Strukturfaktor einer eindimensional modulierten Struktur mit einer displaziven Modulationswelle und mit einer Dichtemodulation hergeleitet werden. Die Strukturfaktorgleichung gibt einen Zusammenhang zwischen dem Beugungsmuster und der Elektronendichteverteilung in der modulierten Struktur.

In einer eindimensional modulierten Struktur mit einer displaziven Modulation unterliegen die Atomlagen der Basisstruktur periodischen Auslenkungen, die sich in Form von Ebenenwellen durch den Kristall ziehen. In der gemittelten Struktur hat ein Atom ν die mittlere Lage:

$$\bar{\mathbf{r}}_\nu = \bar{x}_{1,\nu} \mathbf{a} + \bar{x}_{2,\nu} \mathbf{b} + \bar{x}_{3,\nu} \mathbf{c}. \quad (12)$$

Die mittlere Lage $\bar{\mathbf{r}}_{n,\nu}$ eines translationsäquivalenten Atoms ν in einer Elementarzelle, deren Lage durch den Gittervektor \mathbf{n} bestimmt wird, ist gegeben durch:

$$\bar{\mathbf{r}}_{n,\nu} = \bar{\mathbf{r}}_{\nu} + \mathbf{n}. \quad (13)$$

In der modulierten Struktur sind die Atome entsprechend den atomaren Modulationsfunktionen $\mathbf{u}_{\nu}(\bar{x}_{4,\nu})$ aus den mittleren Positionen der translationssymmetrischen gemittelten Struktur ausgelenkt. Die Ortskoordinaten $x_{i,\nu}$ ($i=1,2,3$) eines Atoms ν in der modulierten Struktur können über die fraktionalen Koordinaten $\bar{x}_{i,\nu}$ ($i=1,2,3$) der mittleren Lage $\bar{\mathbf{r}}_{\nu}$ und die Modulationsfunktion $\mathbf{u}_{\nu}(\bar{x}_{4,\nu})$ gemäß Gleichung (9) ausgedrückt werden. Die jeweilige Lage eines Atoms in der modulierten Struktur ergibt sich demnach zu:

$$\mathbf{r}_{n,\nu} = \mathbf{r}_{\nu}(\mathbf{n}, t) = \bar{\mathbf{r}}_{\nu} + \mathbf{n} + \mathbf{u}_{\nu}(\mathbf{q} \cdot \bar{\mathbf{r}}_{\nu} + t) = \bar{\mathbf{r}}_{n,\nu} + \mathbf{u}_{\nu}(\bar{x}_{4,\nu}). \quad (14)$$

Die Modulationsfunktion $\mathbf{u}_{\nu}(\bar{x}_{4,\nu})$ einer Atomlage ν ist periodisch in \bar{x}_4 :

$$\mathbf{u}_{\nu}(\bar{x}_{4,\nu}) = \mathbf{u}_{\nu}(\bar{x}_{4,\nu} + 1) = \mathbf{u}_{\nu}(\mathbf{q} \cdot [\bar{\mathbf{r}}_{\nu} + \mathbf{n}]) = \mathbf{u}_{\nu}(\mathbf{q} \cdot \bar{\mathbf{r}}_{\nu} + t). \quad (15)$$

Sie durchläuft entlang \mathbf{a}_4 genau eine Periode in der vierdimensionalen Elementarzelle, wodurch die Größe der Variablen t auf den Bereich zwischen 0 und 1 beschränkt werden kann. Die Variable t bestimmt die relative Lage eines Atoms in der modulierten Struktur zu dem Koordinatenursprung und gibt eine Beziehung zwischen den atomaren Modulationsfunktionen. Anschaulich kann t daher als Phase der Modulationswelle verstanden werden. Die vierte Koordinate \bar{x}_4 kann somit in allgemeiner Form geschrieben werden als:

$$\bar{x}_4 = \mathbf{q} \cdot (\bar{\mathbf{r}} + \mathbf{n}) = \mathbf{q} \cdot \bar{\mathbf{r}} + t. \quad (16)$$

Da jede periodische Funktion durch eine Fourier-Reihe dargestellt werden kann, lässt sich die Modulationsfunktion $\mathbf{u}_\nu(\bar{x}_{4,\nu})$ schreiben als:

$$\mathbf{u}_\nu(\bar{x}_{4,\nu}) = \sum_{m=1}^{m_{\max}} \mathbf{u}_{\nu,m}^s \sin[2\pi m \mathbf{q} \cdot (\bar{\mathbf{r}}_\nu + \mathbf{n})] + \sum_{m=1}^{m_{\max}} \mathbf{u}_{\nu,m}^c \cos[2\pi m \mathbf{q} \cdot (\bar{\mathbf{r}}_\nu + \mathbf{n})]. \quad (17)$$

Eine modulierte Struktur kann, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, als Schnitt durch eine translationssymmetrische vierdimensionale Struktur senkrecht zu \mathbf{e}_4 verstanden werden. Die Atome sind in dieser hypothetischen vierdimensionalen Struktur kontinuierlich entlang \mathbf{e}_4 verlaufende Stränge, deren Positionen nach Gleichung (14) mit der Variablen t periodisch moduliert sind. Die Abweichung von der translationssymmetrischen Basisstruktur findet somit auf einer Hyperebene G senkrecht zu \mathbf{e}_4 statt:

$$G \equiv G\{\bar{\mathbf{r}}_\nu + \mathbf{n} + \mathbf{u}_\nu(\mathbf{q} \cdot \bar{\mathbf{r}}_\nu + t), t\} = G\{\mathbf{r}_\nu(\mathbf{n}, t), t\}. \quad (18)$$

Jedem Schnitt durch die vierdimensionale Elektronendichte ρ_s bei einem festen Wert von t entspricht eine dreidimensionale modulierte Struktur. In Abhängigkeit von dem Wert von t treten unterschiedliche lokale Symmetrien für die Atomanordnung in der dreidimensionalen Elementarzelle der modulierten Struktur im Koordinatenursprung bei $\mathbf{n} = 0$ auf. Der Vektor \mathbf{n} ist ein Gittervektor mit ganzzahligen Komponenten. Durch ein kontinuierliches Variieren des Werts der Variablen t erhält man alle unterschiedlichen lokalen Symmetrien als Projektion in die dreidimensionale Elementarzelle bei $\mathbf{n} = 0$ (s. Abbildung 2a). In einer inkommensurabel modulierten Struktur gibt es aufgrund der irrationalen Komponente im Wellenvektor \mathbf{q} unendlich viele Argumente \bar{x}_4 für die Modulationsfunktion $\mathbf{u}(\bar{x}_4)$. Dadurch treten unendlich viele lokale Symmetrien so nebeneinander in den Pseudoelementarzellen bei verschiedenen Gittervektoren \mathbf{n} entlang der Modulationsrichtung auf, dass nirgends im Kristall die gleiche Situation zweimal auftritt. Der gesamte Kristall stellt also eine einzige Elementarzelle dar. Dadurch ist die inkommensurabel modulierte Struktur als Verband aller Pseudoelementarzellen unabhängig von der Wahl des Phasenreferenzpunktes t , bei dem der Schnitt durch die hypothetische vierdimensionale Struktur erfolgt. Dies bedeutet, dass Schnitte bei beliebigen Werten von t immer die gleiche inkommensurabel modulierte Struktur

ergeben. Die Symmetrie einer eindimensional inkommensurabel modulierten Struktur wird daher nur durch eine $(3+1)$ -dimensionale Überraumgruppe vollständig beschrieben.

Eine kommensurabel modulierte Struktur hingegen kann als Überstruktur mit einer der 230 dreidimensionalen Raumgruppen beschrieben werden. Wegen der dreidimensionalen Translationssymmetrie der Überstruktur sind nur endlich viele Argumente \bar{x}_4 möglich und damit treten nur eine endliche Anzahl von bestimmten lokalen Symmetrien auf. Bei einem festen Wert von t wechseln sich die unterschiedlichen Elementarzellen entlang der Modulationsrichtung so in einem bestimmten Rhythmus ab, dass in benachbarten Elementarzellen zwar unterschiedliche Atomanordnungen auftreten, aber immer mehrere benachbarte Elementarzellen zu einer größeren Elementarzelle, der Elementarzelle der Überstruktur, zusammengefasst werden können. Dennoch ist es manchmal von Vorteil, eine solche Überstruktur als kommensurabel modulierte Struktur in einer höherdimensionalen Überraumgruppe zu beschreiben. Dabei hängt die dreidimensionale Raumgruppe der Überstruktur von der Wahl des Ursprungs auf der a_4 -Achse und damit von dem Phasenreferenzpunkt t ab. An dieser Stelle soll darauf verwiesen werden, dass die Problematik der Bestimmung des Phasenreferenzpunktes t ausführlich in Kapitel 3.3.4.3 diskutiert wird.

Die Verwendung der Variablen t hat bei der Strukturbeschreibung den Vorteil, dass die Koordinaten eines Atoms in den verschiedenen Elementarzellen direkt miteinander verglichen werden können. Die Variable t kann als eine kontinuierliche Nummerierung für die einzelnen Elementarzellen der modulierten Struktur aufgefasst werden.^[103] Ein bestimmter Wert von t legt jeweils die Koordinaten der Atome in der zugeordneten dreidimensionalen Elementarzelle fest. Alle aus der Struktur abgeleiteten Größen wie Atomkoordinaten oder interatomare Abstände sind deshalb als Funktion von t berechnet. Die Festlegung des Ursprungs bei $t = 0$ ist, wie oben erläutert wurde, für eine inkommensurabel modulierte Struktur willkürlich. Daher weiß man nicht, an welchem Ort in der inkommensurabel modulierten Struktur die Pseudoelementarzelle mit $t = 0$ liegt. Man weiß aber, wie sie relativ zu den anderen angeordnet ist und kann die Beschreibung auf sie beziehen. Ein Wechsel zu einer benachbarten Elementarzelle bedeutet immer einen Sprung in t um den Betrag von $\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}$, so dass die Verhältnisse, die im t -Diagramm direkt aneinander grenzen, niemals benachbarten Pseudoelementarzellen entsprechen.

Kristallraum und Beugungsraum sind korrespondierende Fourier-Räume. Die Elektronendichte des Kristalls und der Strukturfaktor $F(\mathbf{Q})$ sind daher Fourier-Transformationspaare.^[2] Die Elektronendichte ρ kann aus den Strukturfaktoren $F(\mathbf{Q})$ über eine Fourier-Summation berechnet werden:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{Q}} F(\mathbf{Q}) \cdot \exp[-2\pi i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}]. \quad (19)$$

Der Strukturfaktor $F(\mathbf{Q})$ leitet sich aus den gemessenen Reflexintensitäten ab. Das Quadrat des Strukturfaktors ist proportional zu der Reflexintensität am Ort \mathbf{Q} . Der Strukturfaktor $F(\mathbf{Q})$ gibt Amplitude und Phase der vom Kristall gebeugten Strahlung als Funktion der Lage des Reflexes \mathbf{Q} im reziproken Raum an. Die Strukturfaktorgleichung enthält gewöhnlich das Strukturmodell in Form von Parametern, die die statische atomare Anordnung und die thermische Dynamik der Atome wiedergeben.^[2] Für die folgende Betrachtung soll ein vereinfachter Strukturfaktor genügen. Die Temperaturabhängigkeit des Beugungsbildes aufgrund der thermischen Bewegung der Atome soll darin nicht berücksichtigt werden.

Der Strukturfaktor für die Beugung von Röntgenstrahlung an Kristallen setzt sich aus den Streubeiträgen der einzelnen Atome zusammen:

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_{\nu} f_{\nu}(\mathbf{Q}) \cdot \sum_{\mathbf{n}} \exp(2\pi i \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{n}\nu}). \quad (20)$$

\mathbf{Q} ist ein Vektor im reziproken Raum, $f_{\nu}(\mathbf{Q})$ ist der Atomformfaktor des Atoms ν . Der Exponentialterm berücksichtigt die Phasenverschiebung zwischen den Streubeiträgen, die aus den unterschiedlichen Lagen der Atome in der Elementarzelle resultiert. Die erste Summe läuft über alle Atome ν einer Elementarzelle, die zweite über alle Elementarzellen \mathbf{n} des Kristalls.

Der Strukturfaktor für eine modulierte Kristallstruktur kann durch Einsetzen von Gleichung (14) und (17) in Gleichung (20) geschrieben werden als:

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_{\nu} f_{\nu}(\mathbf{Q}) \cdot \sum_{\mathbf{n}} \exp(2\pi i \cdot \mathbf{Q} \cdot \bar{\mathbf{r}}_{\nu}) \cdot \exp(2\pi i \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{n}) \\ \times \exp(2\pi i \cdot \mathbf{Q} \cdot \{\mathbf{u}_{\nu}^s \sin[2\pi \mathbf{q} \cdot (\bar{\mathbf{r}}_{\nu} + \mathbf{n})] + \mathbf{u}_{\nu}^c \cos[2\pi \mathbf{q} \cdot (\bar{\mathbf{r}}_{\nu} + \mathbf{n})]\}). \quad (21)$$

Der Einfluss der Modulation auf den Strukturfaktor ist allein im letzten Exponentialterm von Gleichung (21) enthalten. Mit den Substitutionen^[117, 118]

$$U_\nu = \sqrt{(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_\nu^s)^2 + (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_\nu^c)^2}, \quad (22)$$

$$\sin \chi_\nu = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_\nu^c / U_\nu \text{ und } \cos \chi_\nu = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_\nu^s / U_\nu$$

kann Gleichung (21) vereinfacht werden, da nur die Projektionen $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_\nu^s$ und $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_\nu^c$ auf den physikalischen Raum in den Strukturfaktor eingehen (s. Abbildung 1):

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_\nu f_\nu(\mathbf{Q}) \cdot \sum_n \exp(2\pi i \cdot \mathbf{Q} \cdot \bar{\mathbf{r}}_\nu) \cdot \exp(2\pi i \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{n}) \quad (23)$$

$$\times \exp(2\pi i \cdot \mathbf{Q} \cdot U_\nu \sin[2\pi \mathbf{q} \cdot (\bar{\mathbf{r}}_\nu + \mathbf{n}) + \chi_\nu]).$$

χ_ν entspricht einer Phasenverschiebung, um den Cosinus-Term in Gleichung (21) in einen Sinus-Term zu überführen. Die komplexe Exponentialfunktion mit Sinus-Funktion im Argument kann mit Hilfe der Jacobi-Auger-Beziehung (24) in eine Summe von Bessel-Funktionen entwickelt werden:^[118]

$$\exp(iz \sin \alpha) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} J_{-m}(z) \exp(-im\alpha). \quad (24)$$

$J_{-m}(z)$ ist eine Bessel-Funktion^[2] m -ter Ordnung:

$$J_{-m}(z) = (-1)^m J_m(z). \quad (25)$$

Mit Gleichung (24) erhält man aus Gleichung (23) nach Vertauschen der Summationsreihenfolge die Strukturfaktorgleichung für eine modulierte Struktur mit einer Auslenkungsmodulation:

$$\begin{aligned}
 F(\mathbf{Q}) &= \sum_{\nu} f_{\nu}(\mathbf{Q}) \cdot \exp(2\pi i \cdot \mathbf{Q} \cdot \bar{\mathbf{r}}_{\nu}) \\
 &\times \sum_{m=-\infty}^{+\infty} J_{-m}(2\pi \cdot \mathbf{Q} \cdot U_{\nu}) \cdot \exp(-2\pi i m \mathbf{q} \cdot \bar{\mathbf{r}}_{\nu}) \cdot \exp(-im\chi_{\nu}) \\
 &\times \sum_{\mathbf{n}} \exp(2\pi i \cdot \mathbf{n} \cdot [\mathbf{Q} - m \mathbf{q}]).
 \end{aligned} \tag{26}$$

Läuft die innerste Summe in Gleichung (26) über unendlich viele Elementarzellen, führt das zu einer Summe von δ -Funktionen:

$$\begin{aligned}
 \Delta(\mathbf{Q} - m \mathbf{q}) &= \sum_{h,k,l,m} \delta(\mathbf{Q} - m \mathbf{q} - \mathbf{H}^0) \\
 &\text{mit } \mathbf{H}^0 = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^*.
 \end{aligned} \tag{27}$$

\mathbf{H}^0 ist der Streuvektor für einen Hauptreflex. $\delta(x - x^0)$ ist die Dirac'sche Delta-Funktion:^[2]

$$\delta(x - x^0) = \begin{cases} \delta = 0 & \text{für } x \neq x^0 \\ \delta = \infty & \text{für } x = x^0 \end{cases}. \tag{28}$$

Strahlungsintensität im reziproken Raum ist also nur an den Punkten $\mathbf{Q} = \mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + m \mathbf{q} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^* + m \mathbf{q}$ zu finden. Hauptreflexe ($m = 0$) treten an den Punkten \mathbf{H}^0 des reziproken Gitters auf; Satellitenreflexe ($m \neq 0$) der Ordnung m sind um die Hauptreflexe verteilt. Für alle anderen reziproken Vektoren \mathbf{Q} ist der Strukturfaktor $F(\mathbf{Q})$ gleich Null. Der Wellenvektor \mathbf{q} der Modulation bestimmt die Lage der Satellitenreflexe relativ zu den Hauptreflexen. Zur Indizierung aller Reflexe werden für eine eindimensional modulierte Struktur vier ganzzahlige Indizes (h, k, l, m) benötigt.

Die Strukturfaktorgleichung kann für einen Reflex (h, k, l, m) wie folgt geschrieben werden:

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_{\nu} f_{\nu}(\mathbf{Q}) \cdot \exp[2\pi i \cdot (\mathbf{Q} - m\mathbf{q}) \cdot \bar{\mathbf{r}}_{\nu}] \quad (29)$$

$$\times (-1)^m J_m(2\pi \cdot \mathbf{Q} \cdot U_{\nu}) \cdot \exp(-im \chi_{\nu}).$$

Eine displazive Modulationswelle erzeugt nach Gleichung (26) Satellitenreflexe an den Punkten \mathbf{H} im reziproken Gitter. In Abbildung 3 ist das Zustandekommen der Intensitätsverteilung in dem Beugungsbild einer modulierten Struktur mit einer harmonischen Auslenkungswelle vereinfacht dargestellt.

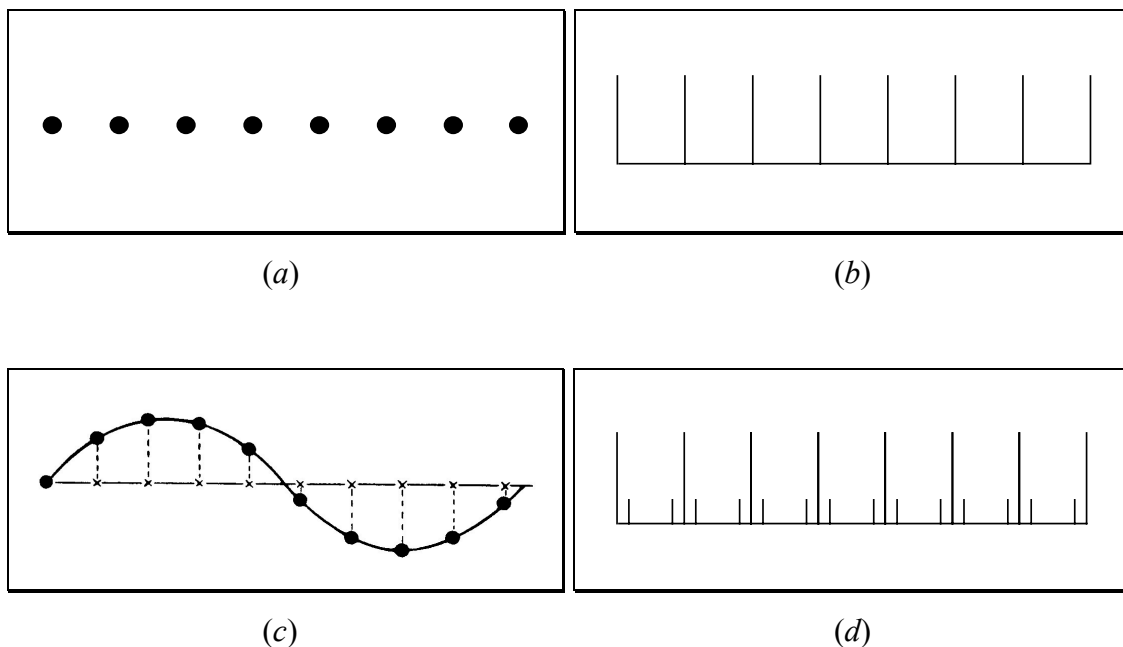


Abbildung 3: Auswirkung einer Modulationswelle auf das Beugungsbild einer eindimensionalen Struktur.^[119] (a) unmodulierte eindimensionale Struktur mit einem Atom pro Elementarzelle, (b) Beugungsbild der unmodulierten Struktur als eine Abfolge von Delta-Funktionen, (c) moduliert eindimensionale Struktur und (d) deren Beugungsbild mit Satelliten.

Die Intensitäten der Satellitenreflexe hängen wesentlich von der Größe der Projektionen U_{ν} der Auslenkungsvektoren auf die Beugungsvektoren \mathbf{H} ab, die über die Bessel-Funktion $J_{-m}(2\pi \mathbf{H} \cdot U_{\nu})$ in die Strukturfaktorgleichung (26) eingehen. Für harmonische Auslenkungswellen mit kleiner Amplitude ($2\pi \mathbf{H} \cdot U_{\nu} < 1$) sollten daher die Intensitäten der Satellitenreflexe mit steigender Ordnungszahl m sehr schnell abnehmen. Die maximale

Amplitude einer displaziven Modulationswelle beträgt im Allgemeinen zwischen 0,1 Å und 0,5 Å, in seltenen Fällen wird eine maximale Auslenkung von bis zu 1 Å beobachtet.^[11, 13] Theoretisch kann eine einzelne harmonische Auslenkungsmodulation ($|m|=1$) auch Intensität zu Satelliten höherer Ordnung beitragen.^[14, 120] Die maximale Anzahl der in der Verfeinerung verwendeten Summationsterme für die Fourier-Reihe $\mathbf{u}(\bar{x}_4)$ ist in der Praxis aber begrenzt durch die maximale Ordnung der Satellitenreflexe mit messbarer Intensität.

In ähnlicher Weise kann ein vereinfachter Strukturfaktor für eine modulierte Struktur mit einer eindimensionalen Modulation der Besetzungswahrscheinlichkeit einer Atomlage ν hergeleitet werden. Ist eine Position \mathbf{r}_ν durch eine Atomsorte A mit der Wahrscheinlichkeit $p_A(\mathbf{r}_\nu)$ und durch eine Atomsorte B mit der Wahrscheinlichkeit $p_B(\mathbf{r}_\nu) = 1 - p_A(\mathbf{r}_\nu)$ belegt, so ist die Wahrscheinlichkeit, ein Atom der Sorte A an einer Position $\mathbf{n} + \mathbf{r}_\nu$ zu finden, gegeben durch Gleichung (30):

$$P_A(\mathbf{n} + \mathbf{r}_\nu) = p_\nu[\mathbf{q} \cdot (\mathbf{n} + \mathbf{r}_\nu)]. \quad (30)$$

Der Vektor \mathbf{q} ist der Wellenvektor der Modulationsfunktion $p_\nu(\bar{x}_4)$, die mit $p_\nu(\bar{x}_4) = p_\nu(\bar{x}_4 + 1)$ eine periodische Funktion entlang \mathbf{e}_4 ist. Die Strukturfaktorgleichung kann wie folgt aufgestellt werden:^[116]

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{\nu} \sum_{\mathbf{n}} \{f_A(\mathbf{H}) \cdot p_\nu[\mathbf{q} \cdot (\mathbf{n} + \mathbf{r}_\nu)] + f_B(\mathbf{H}) \cdot (1 - p_\nu[\mathbf{q} \cdot (\mathbf{n} + \mathbf{r}_\nu)])\} \\ \times \exp[2\pi i \mathbf{H} \cdot (\mathbf{n} + \mathbf{r}_\nu)]. \quad (31)$$

Aufgrund ihrer Periodizität kann man die Modulationsfunktion $p_\nu(\bar{x}_4)$ darstellen als:

$$p_\nu(\bar{x}_4) = \sum_{m=1}^{m_{\max}} p_{\nu,m}^s \sin[2\pi m \bar{x}_4] + p_{\nu,m}^c \cos[2\pi m \bar{x}_4] \\ = \sum_{m=1}^{m_{\max}} P_{\nu,m} \sin[2\pi m \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_\nu + \mathbf{n}) + \chi_\nu]. \quad (32)$$

Unter der Annahme, dass die innere Summe in Gleichung (31) über unendlich viele Elementarzellen geht, ergibt sich mit Gleichung (32) für den Strukturfaktor einer eindimensional modulierten Struktur mit einer Dichtemodulation:

$$F(\mathbf{H}) = \sum_v \{ f_B(\mathbf{H}) \cdot \Delta(\mathbf{H}) \cdot \exp[2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_v] + (f_A(\mathbf{H}) - f_B(\mathbf{H})) \cdot \sum_m^{m_{\max}} \Delta(\mathbf{H} + m \mathbf{q}) P_{v,m} \times \exp[2\pi i (\mathbf{H} + m \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}_v] \}, \quad (33)$$

wobei $\Delta(\mathbf{H})$ die Summe von δ -Funktionen über den reziproken Raum der gemittelten Struktur ist:

$$\Delta(\mathbf{H}) = \sum_{h,k,l} \delta(\mathbf{H} - \mathbf{H}^0). \quad (34)$$

Für eine einfache sinus-förmige Modulationswelle ($|m|=1$) treten im Beugungsbild nur Hauptreflexe und Satellitenreflexe erster Ordnung auf.^[14] In der Praxis treten Auslenkungsmodulation und Dichtemodulation oft nebeneinander auf. Dadurch enthalten die Strukturfaktoren von Satelliten höherer Ordnung auch Beiträge aus der harmonischen Dichtemodulation. Das Programm *JANA2000*^[121] greift für die Strukturverfeinerung auf eine komplexe Strukturfaktorgleichung zurück, welche die beide oben vorgestellten Modulationsarten, sowie die Modulation der anisotropen Auslenkungsparameter berücksichtigt und in die die (3+d)-dimensionalen Symmetrieoperatoren eingehen.^[14, 117, 118]

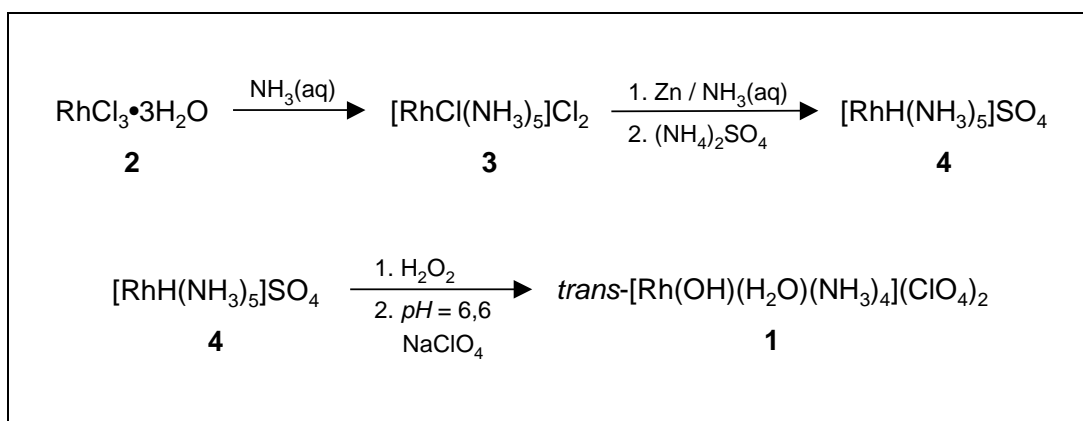
Die Einbettung einer modulierten Kristallstruktur in den höherdimensionalen Überraum nach dem von *de Wolff*, *Janssen* und *Janner* entwickelten Überraumformalismus ist, wie in diesem Kapitel gezeigt werden konnte, nur eine Neuinterpretation der Strukturdaten mit Hilfe der Fourier-Koeffizienten von Modulationsfunktionen. In die periodischen Modulationsfunktionen gehen die Informationen über die Lage der Satellitenreflexe relativ zu dem reziproken Gitter der Hauptreflexen und über die Intensitätsverteilung zwischen den Satelliten und Hauptreflexen ein.

3 Die Kristallchemie von *trans*-Tetraamminaquahydroxorhodium(III)-diperchlorat

3.1 Synthese und Kristallzüchtung von *trans*-Tetraamminaquahydroxorhodium(III)-diperchlorat (1)

Als Ausgangssubstanz für die Synthese von *trans*-Tetraamminaquahydroxorhodium(III)-diperchlorat (1) wurde festes Rhodiumtrichlorid-trihydrat (2) (Firma *Degussa*) eingesetzt. Aus einer ammoniakalischen Lösung von 2 kristallisieren nach kurzem Erhitzen unter Rückfluss und anschließendem Kühlen im Eisbad hellgelbe Kristalle von Pentaamminchlororhodium(III)-dichlorid (3) („*Claus*’sches Salz“).^[122, 123, 124] Durch die Umsetzung von 3 mit Zink unter gelindem Erwärmen in einer ammoniakalischen Lösung erhält man nach Zusatz von Ammoniumsulfat das Pentaamminhydridorhodium(III)-sulfat (4) in Form eines feinen weißen Pulvers.^[123, 125] Damit bei dieser Reaktion eine möglichst hohe Ausbeute erzielt wird, muss die erkaltete Lösung durch kontinuierliches Einleiten von gasförmigem Ammoniak gesättigt werden.^[123] Die Reinheit des Produkts 4 wurde IR-spektroskopisch überprüft. Die charakteristischen Absorptionsbanden von 4^[126] sind im Anhang aufgelistet (Anhang C).

Um zu dem Endprodukt 1 zu gelangen,^[127] werden zu einer wässrigen 0,5-molaren perchlorsauren Lösung von 4 unter gelindem Erwärmen einige Milliliter einer 30-prozentigen Wasserstoffperoxidlösung zugegeben. Anschließend wird die gelbe Lösung etwa eine Stunde lang unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der *pH*-Wert der Lösung mit einer 2-molaren Natronlauge auf *pH* = 6,6 eingestellt.^[128] Die Lösung wird in einem Eisbad abgekühlt und unter Rühren wird portionsweise Natriumperchlorat zugesetzt. Der entstandenen feinkristalline Niederschlag wird abfiltriert und zur erneuten Kristallisation in wenig Wasser gelöst.

Abbildung 4: Schematische Darstellung der Synthese von **1**.

Blassgelbe Kristalle von **1** in geeigneter Größe können durch langsames Eindampfen der gelben Lösung kristallisiert werden. Ein Kristall von **1** wird IR-spektroskopisch untersucht (s. Anhang C). Neben den isometrischen Kristallen von **1** entstehen auch kleine, stäbchenförmige Kristalle des Pentaamminchlororhodium(III)-diperchlorats (**5**) und oktaederförmige Kristalle des Hexaamminrhodium(III)-triperchlorats (**6**), die unter dem Lichtmikroskop unterschieden werden können. Denn im Gegensatz zu den Kristallen von **1** und **5** zeigen die Kristalle von **6** unter dem Lichtmikroskop mit zwei gekreuzten optischen Polarisationsfiltern keine Auslöschung.

Die Kristalle von **1** zeigen eine sehr ungewöhnliche Morphologie. Unter dem Mikroskop erkennt man, dass sie nicht durch ebene Flächen begrenzt sind, sondern gewölbte Oberflächen besitzen. Die morphologischen Besonderheiten von Kristallen mit modulierter Kristallstruktur sind in den letzten Jahren eingehend untersucht worden.^[13, 129, 130] Kristalle mit inkommensurabel modulierter Struktur haben Flächen, deren Flächennormalen parallel zu einem Vektor des reziproken Gitters der gemittelten Struktur sind. Zusätzlich können aber auch so genannte Satellitenflächen beobachtet werden, die nur mit vier oder mehr Indizes indiziert werden können. In diesen Satellitenflächen spiegeln sich die Größe und die Richtung der Modulation wider.^[131] Der Bildungsmechanismus und die Stabilität von Kristallflächen bei modulierten Strukturen kann, wie bei periodischen Kristallen, mit Hilfe der Theorie von *Hartman* und *Perdok*^[132] verstanden und physikalisch beschrieben werden.^[133] Durch das Auftreten von Satellitenflächen wird die Oberfläche des Kristalls aufgeraut und kann gestuft verlaufen. Die Flächen eines solchen Kristalls können daher gekrümmt erscheinen. Durch die Aufrauung der Oberfläche können an Kristallen mit inkommensurabel modulierter Struktur unter dem Polarisationsmikroskop ungewöhnliche Auslöschungsmuster beobachtet

werden.^[130, 134] So zeigen einige Kristalle von **1** unter dem Lichtmikroskop bei gekreuzten Polarisationsfiltern wellenförmig angeordnete Bereiche mit unterschiedlicher optischer Auslöschung. Um einen für die Röntgenstrukturaufklärung geeigneten Kristall zu finden, wurden mehrere Kristalle von **1** mit einem Diffraktometer untersucht.

3.2 Das Röntgenbeugungsmuster von *trans*-Tetraammin-aquahydroxorhodium(III)-diperchlorat (**1**)

3.2.1 Die Entdeckung der Satellitenreflexe im Beugungsbild der Raumtemperaturphase von **1**

Erste Hinweise auf das Vorliegen einer Modulation in der Raumtemperaturstruktur von **1** wurden auf Weissenberg-Aufnahmen entdeckt.^[135] Die Filmaufnahmen der *0kl*- und *1kl*-Schicht zeigten Paare von schwachen Überstrukturreflexen, die um die Reflexe der monoklinen *C*-zentrierten Grundstruktur angeordnet waren. Wie die in dieser Arbeit vorgestellte Strukturuntersuchung an **1** zeigen wird, handelt es sich bei dieser Grundstruktur um die gemittelte Struktur von Verbindung **1**. Der aus den Weissenberg-Aufnahmen abgeschätzte Vektor von $\mathbf{q} = \frac{1}{3}\mathbf{b}^* + \frac{1}{2}\mathbf{c}^*$ zwischen einem Hauptreflex und dem nächstgelegenen Überstrukturreflex implizierte eine Verdreifachung der *b*-Achse und eine Verdopplung der *c*-Achse der ursprünglichen Zelle, so dass zunächst eine 3×2 -fache Überstruktur angenommen wurde. Bei dem Versuch, die Überstrukturreflexe mit einem Vierkreisdiffraktometer zu vermessen, stellte sich jedoch heraus, dass sich diese Überstrukturreflexe mit der Orientierungsmatrix der Hauptreflexe nicht exakt zentrieren ließen. Es zeigte sich, dass die Komponente des *q*-Vektors entlang [010] kein kleiner Teiler der *b**-Achse zu sein schien. Folgerichtig wurde vermutet, dass die Lage der schwachen Überstrukturreflexe nicht kommensurabel zu dem reziproken Gitter der gemittelten Struktur ist. Dieser Befund deutete auf eine eindimensional modulierte Struktur hin, in der der *q*-Vektor eine irrationale Komponente entlang \mathbf{b}^* enthält. Die Wellenlänge $\lambda = |\mathbf{q}|^{-1}$ der Modulation stünde dadurch in einem inkommensurablen Verhältnis zu der Translationsperiode \mathbf{b} der gemittelten Struktur.

Da die Irrationalität einer Größe nicht gemessen werden kann, ist es nicht möglich, experimentell eine klare Unterscheidung zwischen rationalen und irrationalen Vektorkomponenten zu treffen. Innerhalb der Messgenauigkeit kann man von dem inkommensurablen Charakter einer Modulationswelle ausgehen, wenn man eine riesige Elementarzelle benötigen würde, um die modulierte Struktur unter Einbeziehung der

schwachen Reflexe als Überstruktur zu beschreiben und alle Reflexe mit nur drei ganzzahligen Indizes darstellen zu können.

Um alle Reflexe im Beugungsbild von **1** zu erfassen, wurde ein ausgewählter Kristall von **1** auf einem einkreisigen Diffraktometer mit Flächendetektor eingehend untersucht. Das Verwenden eines Flächendetektors besitzt den Vorteil, dass ein großer Ausschnitt des reziproken Raumes lückenlos abgebildet werden kann. Bei Raumtemperatur wurden mehrere Messungen mit unterschiedlichen Belichtungszeiten pro Bild und unterschiedlichen Orientierungen des Kristalls bezogen auf das geräteinterne Koordinatensystem durchgeführt. Mit Hilfe des Programms *QVECTORS*^[136] konnte der q -Vektor für die modulierte Raumtemperaturstruktur abgeschätzt werden. Anschließend wurden die Komponenten des q -Vektors zusammen mit der Orientierungsmatrix der Hauptreflexe mit dem Programm *NADA*^[137] simultan verfeinert. Der Modulationswellenvektor \mathbf{q} lautet bei Raumtemperatur $\mathbf{q} = 0,299(1) \mathbf{b}^* + \frac{1}{2} \mathbf{c}^*$. Damit ein Satellitenreflex erster Ordnung mit drei ganzen Zahlen indiziert werden könnte, müsste der q -Vektor so oft vervielfacht werden, dass er im Rahmen der Messgenauigkeit exakt auf einen Hauptreflex trifft. Die Komponente entlang \mathbf{c}^* erzwingt, wie bereits erwähnt, eine Verdoppelung der c -Achse, wodurch sich der q -Vektor zu $\mathbf{q} = 0,299(1) \mathbf{b}^*$ vereinfacht. Bei einer zugelassenen Abweichung von $|\Delta k| = 0,01$ müsste der q -Vektor entlang \mathbf{b}^* verzehnfacht werden, damit er im Rahmen der Ungenauigkeit auf den Reflex (0 3 0) trifft. Die modulierte Raumtemperaturstruktur müsste daher als zwanzigfache Überstruktur der gemittelte Struktur beschrieben werden. Dies bedeutet, dass sich auch die Zahl der zur Strukturbeschreibung benötigten Parameter von 46 für die gemittelte Struktur auf 920 Parameter für die Überstrukturbeschreibung erhöhen würde. Eine solche modulierte Struktur kann wegen der viel zu geringen Anzahl an unabhängigen Reflexen und den aus der Pseudosymmetrie resultierenden Korrelationen zwischen den Parametern nicht mehr als Überstruktur auf konventionelle Art verfeinert werden. Aufgrund dieser Tatsache muss die Raumtemperaturstruktur von **1** als inkommensurabel modulierte Struktur betrachtet werden und mit Hilfe des Überraumformalismus verfeinert werden. Zur Indizierung des Beugungsbildes von **1** muss daher ein vierter Index m eingeführt werden, damit jedem Reflex ein ganzzahliges Index-Quartett ($hklm$) zugeordnet werden kann. Der Index m entspricht dabei der Ordnung eines Reflexes (s. Kapitel 2.2).

Abbildung 5 zeigt einen Ausschnitt aus der $0kl$ -Schicht des reziproken Gitters der inkommensurabel modulierten Raumtemperaturstruktur von **1**. Alle Reflexe können darin mit einem Streuvektor

$$\mathbf{H} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^* + m \mathbf{q} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^* + m (\beta \mathbf{b}^* + \frac{1}{2} \mathbf{c}^*) \quad (35)$$

mit $\beta = 0,299(1)$ und $h, k, l, m \in \mathbb{N}$ ganzzahlig indiziert werden.

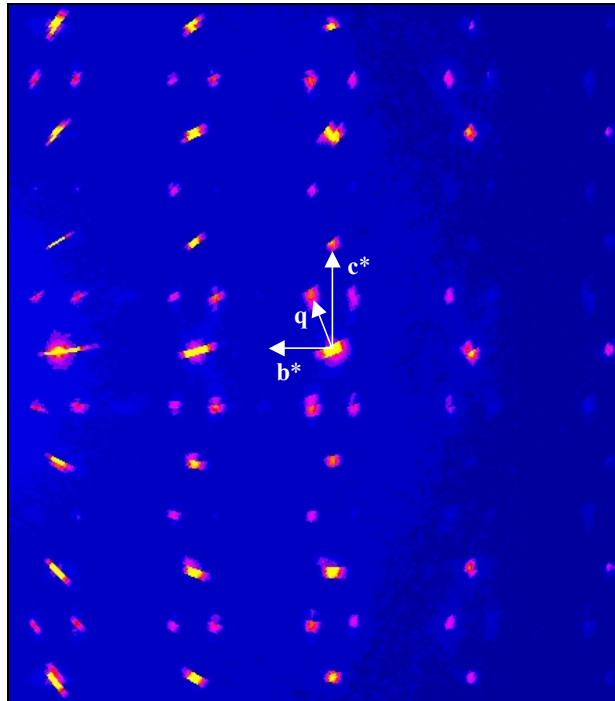


Abbildung 5: Ausschnitt aus der $0kl$ -Schicht des reziproken Gitters der inkommensurabel modulierten Raumtemperaturstruktur von **1** (Der q -Vektor zeigt von dem Hauptreflexe $(0\bar{6}00)$ zu dem Satelliten $(0\bar{6}01)$). Mit dem Programm *SPACE* lassen sich aus den Daten der Einzelbilder einer Messung pixelgenaue und unverzerrte Abbildungen der Schichten im reziproken Raum berechnen.^[138] Die Aufspaltung einiger Reflexe ist vorgetäuscht, da die Schichten im reziproken Raum mit dem Programm *SPACE* nur unzureichend aus den Daten der gemessenen Bilder rekonstruiert werden können. Ein einzelner Reflex kann dabei aus den Daten mehrerer Bilder zusammengesetzt sein.

Um zu klären, ob noch Satellitenreflexe höherer Ordnung für die Raumtemperaturstruktur von **1** auftreten können, wurde die Belichtungszeit von zwei auf fünfzehn Minuten pro Bild erhöht. Dabei konnte man beobachten, wie mit zunehmender Messdauer der diffuse Untergrund um die Satelliten- und Hauptreflexe zunahm. Die Prozesse, die für diese

thermisch-diffuse Streuung verantwortlich sind, werden offensichtlich durch die Absorption von Röntgenstrahlung bei längerer Bestrahlung angeregt. In Abbildung 6 ist ein Ausschnitt aus der $0kl$ -Schicht einer solchen Messung mit langer Belichtungszeit zu sehen. Deutlich sind darin die diffusen Streifen zu erkennen, die sich von einem Hauptreflex aus zu den benachbarten Satelliten ziehen. Satellitenreflexe höherer Ordnung als $|m| = 1$ konnten dagegen in dem Beugungsbild von **1** bei Raumtemperatur im Rahmen der Messgenauigkeit nicht gefunden werden. Da die Satelliten erster Ordnung im Vergleich zu den Hauptreflexen sehr schwach sind, ist es wahrscheinlich, dass eventuell vorhandene Satelliten höherer Ordnung nicht von dem diffusen Untergrund zu trennen sind.

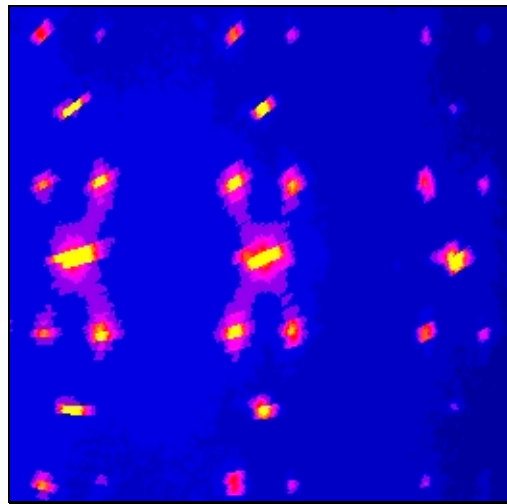


Abbildung 6: Ausschnitt aus der $0kl$ -Schicht des reziproken Gitters der inkommensurabel modulierten Raumtemperaturphase von **1** bei einer Belichtungszeit von fünfzehn Minuten pro Bild.

Abbildung 7 zeigt die komplette $0kl$ -Schicht des Beugungsbildes von **1** bei Raumtemperatur. Die irrationale Komponente β des q -Vektors wirkt sich in b^* -Richtung aus. Dies bedeutet, dass die Modulationswelle in der Struktur entlang der b -Richtung verläuft. Die rationale Komponente entlang c^* führt dazu, dass die Modulationsfunktionen zweier in c -Richtung benachbarter symmetrieäquivalenter Atome im Sinne einer Antiphasendomänenstruktur^[139, 140] entlang der internen Dimension \mathbf{a}_4 um π phasenverschoben sind. In Abbildung 7 ist deutlich zu erkennen, dass die Intensitäten der Satellitenreflexe in der $0kl$ -Schicht mit wachsendem Index k zunehmen. Auffallend ist, dass zu den Hauptreflexen $(00l)$ keine Satelliten auftreten. In den höheren Schichten (mit $h > 0$) findet man hingegen Satellitenreflexe für die Hauptreflexe mit $k = 0$. Daraus lässt sich schließen, dass es sich bei der Modulation um eine longitudinale Welle handelt.^[141, 142] Eine transversale

Auslenkungswelle entlang \mathbf{b} mit einer Amplitude parallel zu \mathbf{c} würde ebenfalls Satellitenreflexe entlang \mathbf{b}^* erzeugen. Allerdings wären dann die Satelliten für die Hauptreflexe ($0k00$) in der $0kl$ -Schicht ausgelöscht.^[120, 142] Diese Satellitenreflexe sind in dem Beugungsmuster von **1** bei Raumtemperatur aber klar zu erkennen.

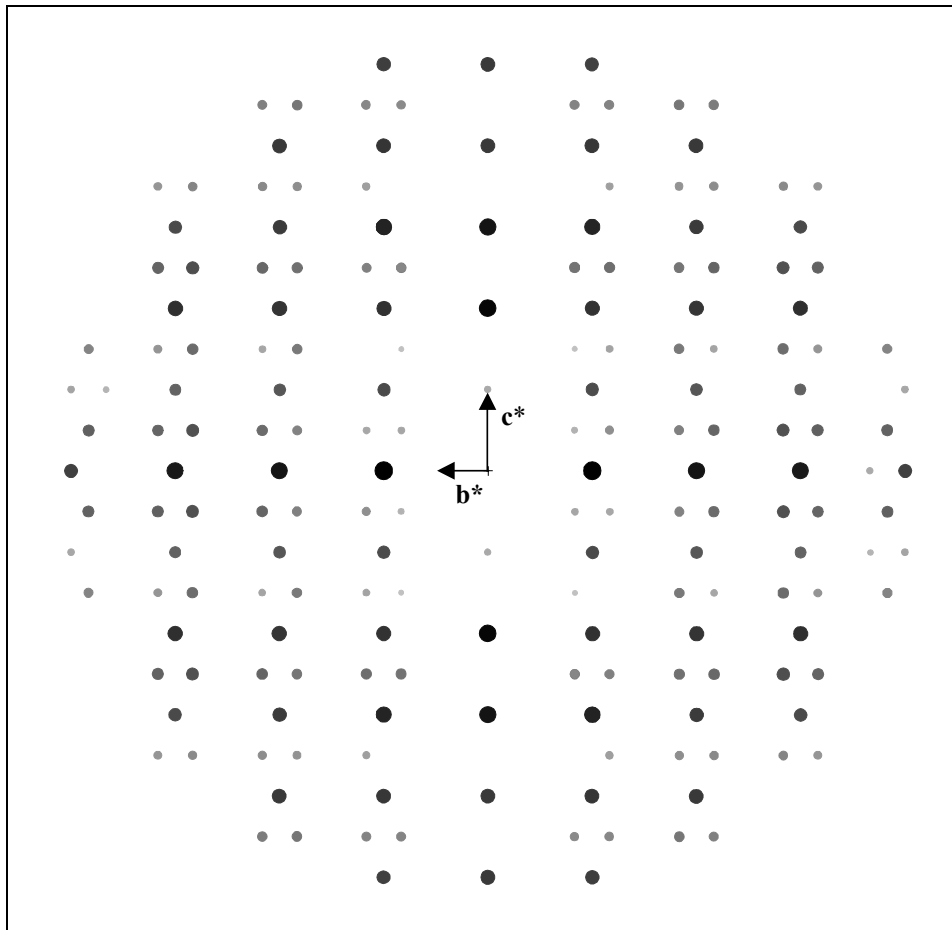


Abbildung 7: Simulierte Präzessionsaufnahme der $0kl$ -Schicht aus dem Beugungsbild der inkomensurabel modulierten Raumtemperaturstruktur von **1**. Die Aufnahme wurde mit den integrierten Intensitäten der Flächenzählermessung mit Hilfe des Programms *PATTERN*^[143] simuliert. Um die Satelliten in der Darstellung hervorzuheben, wurden die Intensitäten aller Reflexe mit dem Faktor vier potenziert.

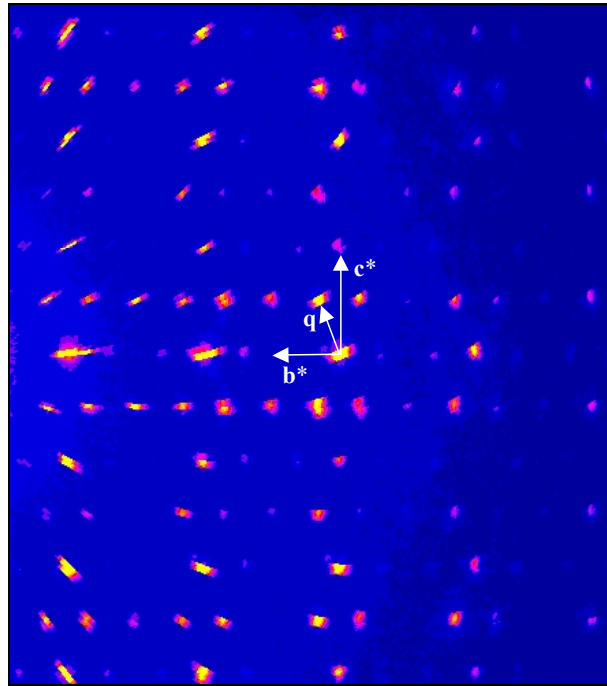
3.2.2 Die Temperaturabhängigkeit der Modulationsperiode

Eine charakteristische Eigenschaft von inkomensurabel modulierten Strukturen ist die Temperaturabhängigkeit des q -Vektors.^[13, 144, 145] Eine stetige Temperaturerniedrigung führt in

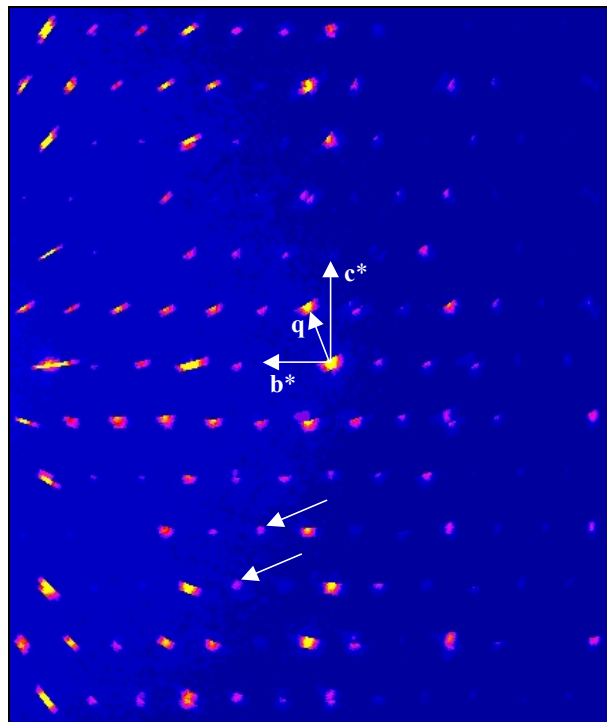
inkommensurabel modulierte Strukturen häufig zu einer kontinuierlichen Änderung der irrationalen Komponenten des q -Vektors. Die irrationale Komponente des q -Vektors nimmt dabei sowohl irrationale, als auch rationale Werte an.^[20] Bei tiefen Temperaturen können auch weitere Satellitenreflexe im Beugungsmuster auftreten. Bei einer charakteristischen Temperatur geht die Temperaturabhängigkeit des q -Vektors verloren. Diese Tieftemperaturphase wird daher als *lock-in*-Phase bezeichnet.^[20, 146] Der q -Vektor besitzt dann nur noch rationale Komponenten. Erhöht man die Temperatur dagegen, verschwinden die Satellitenreflexe häufig vollständig. Die nicht modulierte Hochtemperaturstruktur nennt man dann Basisstruktur. Diese Temperaturabhängigkeit der Modulationswelle kann als Folge kontinuierlich verlaufender struktureller Phasenumwandlungen verstanden werden.^[20] Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, dass man auch einige inkommensurabel modulierte Strukturen kennt, in denen der q -Vektor keine Temperaturabhängigkeit zeigt.^[147, 148]

Zur Überprüfung der Temperaturabhängigkeit des q -Vektors für die modulierte Struktur von **1** wurde der Messkristall auf dem Flächenzählerdiffraktometer mit einer Kaltgasstromkühlung nacheinander auf die Temperaturen 260 K, 170 K und 130 K gekühlt. Bei jeder dieser drei Temperaturen wurde eine komplette Messung durchgeführt. Abbildung 8 zeigt Ausschnitte aus der $0kl$ -Schicht bei 260 K und bei 170 K. In Abbildung 9 ist die gesamte $0kl$ -Schicht bei 170 K dargestellt.

Schon bei 260 K lässt sich beobachten, dass sich der diffuse Untergrund merklich verringert hat und nun schwache Satellitenreflexe höherer Ordnung als $|m|=1$ auftreten. Da die Komponente β im q -Vektor mit $\beta=0,310(1)$ immer noch kein kleiner Teiler von \mathbf{b}^* ist, verläuft die Modulation weiterhin inkommensurabel zu der Translationsperiode entlang der b -Achse.



(a)



(b)

Abbildung 8: Ausschnitt aus der $0kl$ -Schicht des reziproken Gitters der modulierten Struktur von **1** bei 260 K (a) und bei 170 K (b). Einige neu auftretende Satellitenreflexe höherer Ordnung als $|m| = 1$ sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

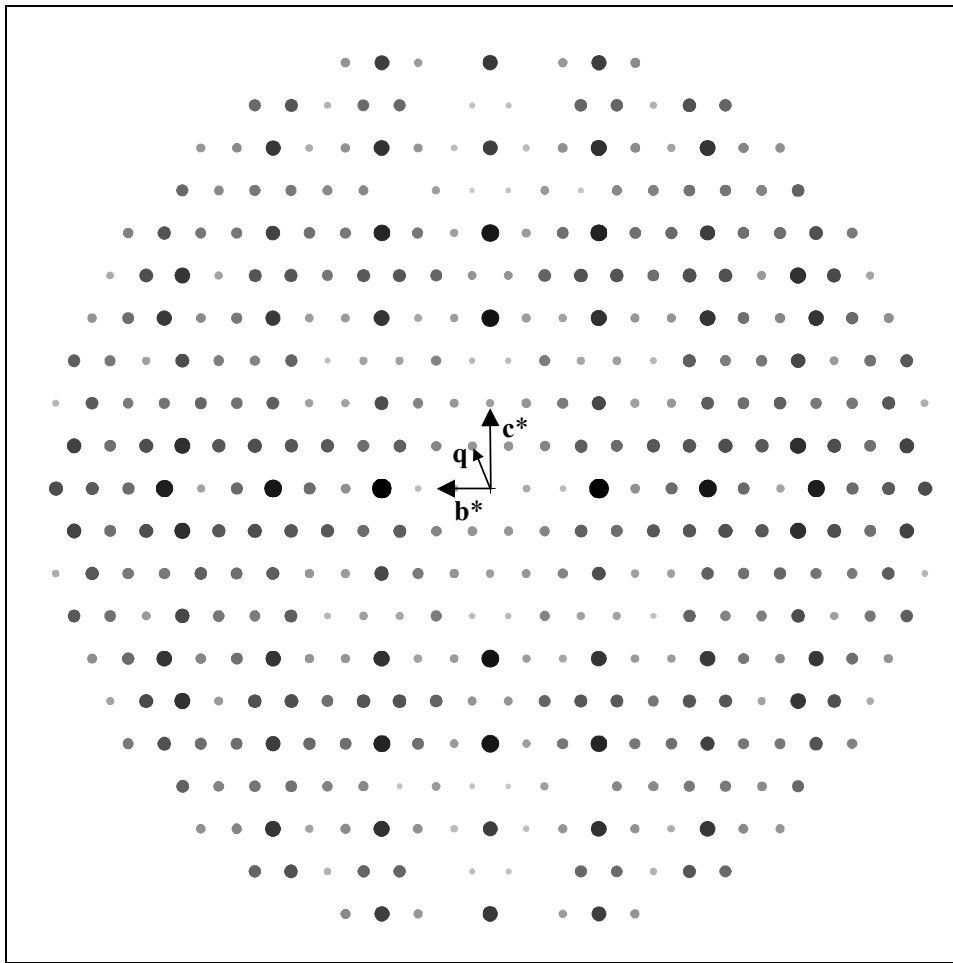


Abbildung 9: Simulierte Präzessionsaufnahme der $0kl$ -Schicht des reziproken Gitters der kommensurabel modulierten Tieftemperaturstruktur von **1** bei 170 K. Die Aufnahme wurde mit den integrierten Intensitäten der Vierkreisdiffraktometermessung mit Hilfe des Programms *PATTERN*^[143] simuliert. Um die Satelliten in der Darstellung hervorzuheben, wurden die Intensitäten aller Reflexe mit dem Faktor vier potenziert.

In dem Beugungsbild bei 170 K sind die diffusen Streifen zwischen den Satelliten und den Hauptreflexen völlig verschwunden. Deutlich sind nun die Satellitenreflexe zweiter und dritter Ordnung zu erkennen. Die Komponente β des q -Vektors besitzt nun den Wert $\beta = 0,333(1) = \frac{1}{3}$. Die Modulationswelle ist somit bei 170 K kommensurabel zu der Translationsperiode **b**. Die Intensitäten der stärksten Satelliten erster Ordnung reichen zum Teil schon an die Intensitäten der Hauptreflexe heran. Die Auslenkungen sollten daher betragsmäßig etwas größer sein als in der Raumtemperaturstruktur. Das Auftreten von Satellitenreflexen höherer Ordnung lässt sich damit erklären, dass die Modulationswelle stark anharmonisch verläuft.^[14]

In den Beugungsmustern von **1** bei Raumtemperatur, bei 260 K und 170 K lassen sich alle Satelliten mit einem zusätzlichen Basisvektor, dem q -Vektor $\mathbf{q} = \beta \mathbf{b}^* + \frac{1}{2} \mathbf{c}^*$, nach Gleichung (35) ganzzahlig indizieren. In diesem Temperaturbereich liegt somit eine eindimensional modulierte Struktur vor. Die Modulationswelle ändert mit der Temperatur ihre Modulationsperiode, was sich in den unterschiedlichen Werten für die Komponente β ausdrückt. Die temperaturabhängige Änderung von β erfolgt reversibel.

In einer eindimensional modulierten Struktur liegen die Orte gleicher Auslenkung in Ebenen senkrecht zur Modulationsrichtung. Die Modulation in der Struktur von **1** setzt sich daher entlang der b -Achse als Ebenenwelle durch den Kristall fort. Die diffusen Streifen zwischen den Satelliten und den Hauptreflexen rühren daher, dass bei höherer Temperatur die Fernordnung in der periodischen Abfolge der Ebenen entlang der b -Achse von einer Unordnung überlagert wird.^[149, 150, 151] Bei höheren Temperaturen ist deshalb zu erwarten, dass die periodische Modulation in **1** durch die zunehmende thermische Bewegung der Atome verloren geht und die Satellitenreflexe verschwinden. Das Auftreten von diffuser Streuung ist ein typisches Phänomen für die Röntgenbeugung an aperiodischen Kristallen. Die Ursache liegt, wie wohl auch in der Struktur von **1**, in dynamischen Fluktuationen innerhalb der Modulationswelle.^[152, 153, 154]

In dem Beugungsbild von **1** bei 130 K findet man überraschenderweise eine völlig neue Situation für die Satellitenreflexe vor. Die Hauptreflexe spannen weiterhin ein reziprokes Gitter mit monokliner Metrik auf und die systematischen Auslöschungen sprechen weiterhin für eine C -Zentrierung in der gemittelten Struktur ($a = 12,907(3) \text{ \AA}$, $b = 8,374(2) \text{ \AA}$, $c = 5,438(1) \text{ \AA}$ und $\beta = 99,51(3)^\circ$). Um einen Hauptreflex herum gruppieren sich nun aber vier Satellitenreflexe derart, dass zwei q -Vektoren \mathbf{q}_1 und \mathbf{q}_2 zur Indizierung des Beugungsbildes benötigt werden. Eine grobe Abschätzung der Vektoren ergibt für den q -Vektor $\mathbf{q}_1 = 0,19 \mathbf{a}^* + 0,23 \mathbf{b}^* + 0,40 \mathbf{c}^*$ und für den q -Vektor $\mathbf{q}_2 = 0,19 \mathbf{a}^* - 0,23 \mathbf{b}^* + 0,40 \mathbf{c}^*$. Dies deutet darauf hin, dass sich bei 130 K in der Struktur von **1** zwei Modulationswellen mit unterschiedlichen Ausbreitungsrichtungen überlagern. Für das Vorliegen einer zweidimensional modulierten Struktur spricht auch das Auftreten von Satellitenreflexen an Positionen mit einem q -Vektor $\mathbf{q} = \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2$.^[155] Solche Satellitenreflexe würden nicht auftreten, wenn es beim Abkühlen des Kristalls von **1** zur Ausbildung von Zwillingdomänen gekommen wäre. Das Auftreten von Satellitenreflexe mit einem q -Vektor von $\mathbf{q} = \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2$ dient daher zur Unterscheidung des Beugungsbildes von dem eines verzwilligten Kristalls

einer eindimensional modulierten Struktur und kann als ein eindeutiges Indiz für das Vorliegen einer zweidimensional modulierten Struktur gewertet werden.^[14, 155] Zwischen den Satelliten und den Hauptreflexen tritt, ähnlich wie bei der Raumtemperaturphase, diffuse Streustrahlung in Form von Streifen auf.

Die periodische Störung setzt sich in der zweidimensional inkommensurabel modulierten Struktur in zwei Richtungen mit der Modulationsperiode $\lambda = |\mathbf{q}_1|^{-1} = |\mathbf{q}_2|^{-1}$ fort. Dadurch bleibt nur noch in einer Richtung die Translationssymmetrie erhalten. Liegen in der eindimensional modulierten Struktur Orte gleicher Auslenkung in Ebenen, bilden in der zweidimensional modulierten Struktur Orte gleicher Auslenkung eindimensional unendliche Blöcke, die gegeneinander versetzt angeordnet sind.

Da die Modulationswelle im direkten Raum und der q -Vektor im reziproken Raum invariant unter der Punktsymmetrie der Überraumgruppe sein müssen (s. Kapitel 3.3.3.1), sind im monoklinen Kristallsystem nur q -Vektoren der allgemeinen Form $(0, \beta, 0)$ und $(\alpha, 0, \gamma)$ symmetrieerlaubt, wobei α, β und γ die irrationalen Komponenten des jeweiligen q -Vektors sind.^[116] Der q -Vektor unterliegt nur im triklinen Kristallsystem keinen Symmetrierestriktionen, so dass seine allgemeine Form (α, β, γ) lautet. In der modulierten Struktur bei 130 K sind alle drei Komponenten der q -Vektoren keine kleinen Teiler und damit als irrational anzusehen. Dies bedeutet, dass durch die zweidimensionale Modulationswelle die monokline Symmetrie der gemittelten Struktur erniedrigt wird und nur die triklin (3+2)-dimensionale Überraumgruppe $C\bar{1}(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2)$ in Frage kommt.^[15, 156] Das Auffinden einer zweidimensional inkommensurabel modulierten Struktur bei 130 K macht deutlich, dass es sich bei der eindimensional modulierten Tieftemperaturphase von **1** bei 170 K trotz des rationalen Wertes von β nicht um die *lock-in*-Phase handelt. Der Phasenübergang zwischen der zweidimensional modulierten Struktur bei 130 K und der eindimensional modulierten Struktur bei 170 K erfolgt ebenfalls reversibel.

Um die ersten Befunde über die zweidimensional modulierte Struktur von **1** bei 130 K abzusichern, sind weitere Untersuchungen nötig, die über den Rahmen dieser Arbeit hinaus gehen. Insbesondere sind die Positionen und Intensitäten der Satellitenreflexe mit einem Vierkreisdiffraktometer exakt zu bestimmen, wofür das automatische Steuerungsprogramm des Vierkreisdiffraktometers des hiesigen Instituts modifiziert werden müsste.

Abschließend bleibt festzustellen, dass die hier beschriebene Temperaturabhängigkeit des q -Vektors ein klarer Beweis für das Vorliegen einer inkommensurabel modulierten

Raumtemperaturstruktur in Verbindung **1** ist. Die Beschreibung der modulierten Struktur von **1** in einer höherdimensionalen Überraumgruppe ist damit völlig gerechtfertigt. Da sich in erster Linie nur die Lage der Satellitenreflexe relativ zu den Hauptreflexen mit der Temperatur ändert, können sowohl die inkommensurabel modulierte Raumtemperaturstruktur, als auch die kommensurabel modulierte Tieftemperaturstruktur, die bei 170 K vorliegt, in dem Überraumformalismus einheitlich auf der Basis eines gemeinsamen Modells für die gemittelte Struktur in einer gemeinsamen (3+1)-dimensionalen Überraumgruppe beschrieben werden.

3.3 Die kommensurabel modulierte Tieftemperaturstruktur von *trans*-Tetraamminaquahydroxorhodium(III)-diperchlorat (**1**) bei 170 K

3.3.1 Datensammlung und Datenaufbereitung für die Tieftemperaturstruktur

Um möglichst genaue Aussagen über die Amplituden der atomaren Modulationswellen $\mathbf{u}_v(\bar{x}_4)$ treffen zu können, wurde an einem ausgewählten Kristall von **1** eine Tieftemperaturstrukturuntersuchung bei 170 K durchgeführt. Hierzu wurde der Messkristall in eine dünnwandige Glaskapillare eingeschlossen und auf einem Vierkreisdiffraktometer mit Szintillationszähler montiert. Die Vermessung des intensitätsgewichteten reziproken Gitters der modulierten Tieftemperaturstruktur von **1** mit Hilfe eines Vierkreisdiffraktometers mit Punktdetektor hat gegenüber der Messung an einem Diffraktometer mit Flächendetektor den Vorteil, dass die Positionen und Intensitäten der schwachen Satellitenreflexe in einem von der Reflexintensität abhängigen Scanmodus bedeutend genauer bestimmt werden können. Da in den Satellitenreflexen gerade die zusätzlichen Informationen über die Abweichungen der tatsächlichen, modulierten Struktur von der hypothetischen, gemittelten Struktur enthalten sind, hängt die Qualität der verfeinerten Modulationsparameter unmittelbar von der Qualität der gemessenen Satellitenreflexe ab. Voruntersuchungen an verschiedenen Kristallen von **1** haben gezeigt, dass die Satelliten bei einer Temperatur von 170 K auf Gitterpositionen liegen, die kommensurabel zu dem Gitter der Hauptreflexe sind (s. Kapitel 3.2.2). Daher musste das Steuerungsprogramm *STADIA*^[157] für die automatische Datensammlung an dem Vierkreisdiffraktometer nicht modifiziert werden. Die Reflexintensitäten der modulierten Tieftemperaturstruktur konnten wie bei einer konventionellen Überstruktur gemessen werden. Aus den Voruntersuchungen mit einem Flächenzählerdiffraktometer ging des Weiteren hervor, dass in den Bereichen zwischen den Haupt- und Satellitenreflexen bei 170 K keine diffusen Streuintensitäten auftreten. Dies lässt vermuten, dass die Reflexintensitäten im Beugungsbild der Tieftemperaturphase im Gegensatz zu denen der Raumtemperaturphase nicht durch thermisch-diffuse Streuprozesse verfälscht sind.

Das für die Datensammlung verwendete Vierkreisdiffraktometer ist mit einer Tieftemperaturanlage ausgerüstet, welche einen regelbaren Kaltgasstrom ermöglicht.^[158] Der Kristall wurde auf einem Goniometerkopf in den Kaltgasstrom justiert und optisch zentriert. Ein Hitzeschild um den Goniometerkopf und ein äußerer Warmgasstrom aus vorgetrocknetem Stickstoff, der den inneren Kaltgasstrom laminar umspülte, verhinderte eine Vereisung am Ort des Kristalls. Nachdem der Messkristall langsam (~ 2 K/min) auf eine Temperatur von 170 K abgekühlt worden war, wurde er noch etwa zwölf Stunden bei dieser Temperatur gehalten, bevor mit der Datensammlung begonnen wurde. Mit zehn zentrierten Reflexen konnte eine erste Zelle erstellt werden, deren Metrik über insgesamt 74 Reflexe aus dem Winkelbereich von 25° bis 32° in 2θ verfeinert wurde. Die sich anschließende automatische Datensammlung erfolgte auf der Basis einer monoklinen C -zentrierten Zelle mit den Gitterkonstanten $A' = 15,186(3)$ Å, $B' = 25,058(5)$ Å, $C' = 10,945(2)$ Å und $\beta' = 122,34(2)^\circ$. Über einen Zeitraum von fünf Wochen wurden die Intensitäten von insgesamt 14126 Bragg-Reflexen in einem Messbereich von 3° bis 60° in 2θ mit variablen ω - 2θ -Scans und graphitmonochromatisierter MoK_α -Strahlung gemessen. Zur Kontrolle wurden stündlich zwei Hauptreflexe und ein Satellitenreflex erster Ordnung abgetastet. Die drei ausgewählten Standardreflexe zeigten über den Messzeitraum einen geringen Intensitätsabfall ($\Delta I \approx 7\%$). Der Kristall änderte an der Oberfläche seine Farbe von blassgelb nach schwarz, blieb aber transparent und löschte unter dem Polarisationsmikroskop auch nach der Tieftemperaturmessung noch scharf aus. Einzelheiten zur Datensammlung für die Tieftemperaturstruktur bei 170 K sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Für die Verfeinerung als kommensurabel modulierte Struktur in einer konventionell aufgestellten vierdimensionalen Überraumgruppe musste die Zelle auf eine monokline I -zentrierte Zelle umgestellt werden. Diese monokline I -zentrierte Zelle mit der Gittermetrik $A = 13,137(3)$ Å, $B = 25,058(5)$ Å, $C = 10,945(2)$ Å und $\beta = 102,40(3)^\circ$ entspricht einer unkonventionellen Aufstellung der oben erwähnten C -zentrierten Zelle. Bezogen auf die Elementarzelle der gemittelten Struktur entspricht diese I -zentrierte Zelle der 3×2 -fachen Überstruktur. Die Separation des Datensatzes in Haupt- und Satellitenreflexe erfolgte durch die Transformation auf die Basis der gemittelten Struktur mit $a = A = 13,137(3)$ Å, $b = \frac{1}{3} B = 8,353(2)$ Å, $c = \frac{1}{2} C = 5,473(1)$ Å und $\beta = 102,40(3)^\circ$ unter Einführung des q -Vektors $\mathbf{q} = (0, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$.

Für die entsprechende Umindizierung des Datensatzes musste das Gleichungssystem

$$h = H, k = \frac{1}{3} K - \frac{1}{3} m \text{ und } l = \frac{1}{2} L - \frac{1}{2} m \text{ mit } m = 0, \pm 1, \pm 2, +3 \quad (36)$$

für jeden Reflexe (HKL) der Überstruktur gelöst werden. Da die Basisvektoren der gemittelten Struktur eine C -zentrierte Zelle aufspannen, muss bei der Lösung dieser Gleichungen die integrale Auslöschungsbedingung $h + k = 2n$ für jeden Reflex ($hklm$) erfüllt sein. Dadurch gibt es für jeden Reflex nur eine eindeutige Lösung für den Index m . Die Umindizierung des Datensatzes wurde mit dem Programm *JANA2000* durchgeführt.^[121] Da die Periode der Modulation kommensurabel mit den Translationsperioden der gemittelten Struktur ist, beschreiben die Indizes ($hkl3$) und ($h \ k+2 \ l+3 \ \bar{3}$) den gleichen Reflex im Beugungsbild (s. Abbildung 9). Daher wurden die Satelliten dritter Ordnung konventionsgemäß ausschließlich so indiziert, dass nur Indizes mit $m = +3$ im Datensatz vorkommen.^[159]

Tabelle 1: Details zur Datensammlung der Tieftemperaturmessung bei 170 K.^[160]

Chemische Formel	H ₁₅ N ₄ O ₁₀ Cl ₂ Rh
Molmasse	$M_r = 404,95$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe ^[116]	$C2/m(0, \beta, \frac{1}{2})00$ (Nr. 12.5)
Gitterkonstanten (verfeinert mit 74 Reflexen)	$a = 13,137(3) \text{ \AA}$ $b = 8,353(2) \text{ \AA}$ $c = 5,473(1) \text{ \AA}$ $\beta = 102,40(3)^\circ$
q -Vektor	$\mathbf{q} = \frac{1}{3} \mathbf{b}^* + \frac{1}{2} \mathbf{c}^*$
Volumen / Z	$V = 586,47 \text{ \AA}^3 / Z = 2$
Berechnete Dichte	$2,293 \text{ g cm}^{-3}$
Strahlung	Mo K $_{\alpha}$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)
$F(000)$	2020
Diffraktometer	Vierkreisdiffraktometer, (<i>AED2, Stoe & Cie</i>)
Temperatur	$T = 170,0(2) \text{ K}$
Meßmethode	ω - 2θ -Scan
Meßgeschwindigkeit	variabel (2 – 5 sec, abhängig von $I/\sigma(I)$)
2θ -Bereich	$3^\circ < 2\theta < 60^\circ$
Bereich für h, k, l, m	$-18 \leq h \leq 18; -11 \leq k \leq 11; -7 \leq l \leq 7;$ $-2 \leq m \leq 3$
Zahl der gemessenen Reflexe	14126
Zahl der unabhängigen / beobachteten Reflexe	insgesamt 6030 / 5803 $m = 0: 909 / 904$ $ m = 1: 1705 / 1696$ $ m = 2: 1722 / 1678$ $m = 3: 1694 / 1525$
$I/\sigma(I)$ -Kriterium	$I > 3 \sigma(I)$
Gütefaktor für die Mittelung	$R_{\text{int}} = 4,21 \%$
Zahl der Standardreflexe	3 Reflexe (stündlich gemessen)
Kristallfarbe; Kristallform	blassgelb, transparent; unregelmäßig
Kristalldimensionen	$r = 0,29 \text{ mm}$ (Mittelwert)
Absorptionskorrektur	numerische Korrektur ($\mu = 1,96 \text{ mm}^{-1}$)

3.3.2 Die Beschreibung der gemittelten Struktur

Eine modulierte Struktur entsteht aus einer translationssymmetrischen Grundstruktur, indem bestimmte Atomparameter durch periodische Funktionen moduliert werden. Die Darstellung eines Atoms ν in der modulierten Struktur erfolgt mit den Koordinaten $\bar{x}_{i,\nu}$ der Grundstruktur und den zugehörigen Modulationsfunktionen $\mathbf{u}_\nu(\bar{x}_4)$ nach Gleichung (9). Um die modulierte Kristallstruktur von **1** verfeinern zu können, wird zuerst ein Modell für die gemittelte Struktur erstellt. Die Atomparameter der gemittelten Struktur dienen dann als Startmodell bei der Einführung der Modulationsparameter. Die gemittelte Struktur besitzt immer dreidimensionale Translationssymmetrie und entspricht der Fourier-Transformierten der Hauptreflexe des Beugungsmusters. In dieser fiktiven Struktur sind die Modulationsfunktionen der Atome aus dem gesamten Kristall auf eine dreidimensionale Elementarzelle projiziert. Die Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und anisotropen Auslenkungsparameter der Atome in der gemittelten Struktur sind daher als Mittelwerte über den ganzen Kristall zu verstehen.

Als Folge der Projektion der Modulation entlang der internen Dimension werden die Atome in der Elementarzelle der gemittelten Struktur als anomal deformierte Schwingungsellipsoide dargestellt. Bei sehr großen Amplituden der displaziven Modulationswellen können durch die Projektion im Extremfall solche Atome in enge Nachbarschaft geraten, die in der realen Struktur einige Elementarzellen weit von einander entfernt sind. In der gemittelten Struktur können dadurch unrealistisch kurze interatomare Abstände auftreten.

Die Intensitäten der Hauptreflexe im Beugungsbild einer modulierten Struktur werden von einer gemittelten Elektronendichteverteilung bestimmt. In den Satellitenreflexen sind die Informationen über die Modulation der Elektronendichte enthalten. Durch die Vernachlässigung der Satellitenreflexe ist eine geordnete Struktur mit einer periodischen Modulation nicht mehr von einer rein statistisch fehlgeordneten Struktur zu unterscheiden. Die Modulation kann in der gemittelten Struktur deshalb nur näherungsweise mit Splitlagenmodellen beschrieben werden, was dem periodisch geordneten Charakter der Modulationswelle aber nicht gerecht wird.

Aus dem vierdimensional indizierten Datensatz der Tieftemperaturmessung werden alle Reflexe mit $m = 0$ in eine gesonderte Datei extrahiert. Mit diesem Datensatz kann eine monokline C -zentrierte Subzelle mit den Gitterkonstanten $a = 13,137(3) \text{ \AA}$, $b = 8,353(2) \text{ \AA}$, $c = 5,473(1) \text{ \AA}$ und $\beta = 102,40(3)^\circ$ für die gemittelte Struktur aufgestellt werden. Eine Analyse der systematischen Auslöschungen zeigt, dass neben der integralen Auslöschungsbedingung für die C -Zentrierung keine zusätzlichen zonalen und seriellen Auslöschungen auftreten. Intrinsische Translationen können somit für die Symmetrieelemente der Punktgruppe $2/m$ ausgeschlossen werden. Für die Strukturlösung und -verfeinerung der gemittelten Struktur wird daher die centrosymmetrische Raumgruppe $C2/m$ angenommen. Nach Mittelung der 2292 Hauptreflexe über alle symmetrieäquivalenten Reflexe in der Laue-Gruppe $2/m$ verbleiben 909 unabhängige Reflexe für die Strukturbestimmung.

Die primäre Strukturlösung gelingt mit Hilfe der Patterson-Methode.^[161] Aus den Koordinaten der beiden stärksten Harker-Maxima im Patterson-Raum können die Positionen der beiden Schweratome, des Rhodium- und des Chloratoms, bestimmt werden. Eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese ermöglicht die Lokalisierung der verbleibenden leichteren Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome. Die Verfeinerung des Strukturmodells erfolgt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit dem Programm *SHELXL-97* auf der Basis von F^2 -Werten.^[162] Insgesamt werden 48 Parameter verfeinert: 14 Ortskoordinaten, 32 anisotrope Auslenkungsparameter, der Skalierungsfaktor und ein empirischer linearer Korrekturfaktor für die Extinktion.^[163, 164]

Zur Berücksichtigung von statistischen Fehlern in den gemessenen Intensitäten wird bei der Verfeinerung jeder Reflex über das Wichtungsschema $w = (\sigma^2(F_o^2))^{-1}$ entsprechend seiner Standardabweichung gewichtet.^[165, 166] Aufgrund der unregelmäßigen Morphologie des Messkristalls ist nur eine grobe numerische Absorptionskorrektur möglich.^[2] Eine empirische Absorptionskorrektur mit ψ -Scans ist nicht möglich, da die Beweglichkeit des χ -Kreises und des ω -Kreises der Euler-Wiege durch den Tieftemperaufbau am Vierkreisdiffraktometer erheblich eingeschränkt wurde. Dadurch könnten nur unvollständige Absorptionsprofile für die einzelnen Reflexe bei $\chi \approx 90^\circ$ aufgenommen werden. Die numerische Absorptionskorrektur erfolgt auf der Basis der 3×2 -fachen Überstrukturzelle für den gesamten Datensatz inklusive der Satellitenreflexe. Die Bestimmung von Flächenindizes erwies sich als schwierig, da der Messkristall keine klar erkennbaren ebenen Flächen ausgebildet hat. Die für die Absorptionskorrektur verwendeten Flächenindizes beschreiben

daher nur die grobe Form des Messkristalls. Wegen der geringen Größe des linearen Absorptionskoeffizienten und des isometrischen Habitus des Kristalls ist der Einfluss der Absorption auf die Reflexintensitäten allerdings gering ($\mu \cdot r \approx 0,6$), so dass diese Absorptionskorrektur hinreichend genau sein sollte.

Die Verfeinerung in der Raumgruppe $C2/m$ konvergiert bei Gütefaktoren von $R1 = 9,06\%$ und $wR2 = 16,44\%$. Vergleichende Verfeinerungen des Strukturmodells in den translationengleichen acentrischen Untergruppen $C2$ und Cm liefern keine sinnvollen Strukturmodelle. Die Anpassung des Strukturmodells in der acentrischen Untergruppe Cm konvergiert bei weitaus schlechteren Gütefaktoren. Die Gütefaktoren für die Verfeinerung in der acentrischen Untergruppe $C2$ sind etwas besser als in der entsprechenden centrosymmetrischen Obergruppe $C2/m$. Dieser Befund ist aber auf die größere Anzahl der zu verfeinernden Parameter zurückzuführen. Entscheidend für die Bevorzugung der centrosymmetrischen Raumgruppe ist die Tatsache, dass es in dem acentrischen Strukturmodell in $C2$ zu physikalisch unsinnigen Verzerrungen der Oktaederwinkel an dem Komplexkation kam. Dabei treten für die *trans*-ständigen OH^- - und H_2O -Liganden zum Teil Abweichungen von den idealen Oktaederwinkeln von bis zu 10° auf. Eine solche Verzerrung der Oktaedergeometrie würde einen sehr hohen Energieaufwand erfordern, um die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Liganden zu überwinden. Ein Strukturmodell mit solchen Winkelverzerrungen an den Komplexkationen ist daher unter strukturechemischen Gesichtspunkten nicht zu verstehen. Ein Verkippen der Kationen gegeneinander unter Beibehaltung der Oktaedergeometrie wäre weitaus eher zu erwarten. Die ungewöhnlich großen Korrelationskoeffizienten für die Verfeinerung in $C2$ belegen, dass die Deformationen der Komplexionen eine Folge der Korrelationen zwischen den Parametern der nun nicht mehr symmetriekoppelten Ligandatomen sind. Die Korrelationen zwischen den U_{ij} -Werten und zwischen den Ortskoordinaten der Liganden sprechen explizit gegen eine Symmetriereduktion auf ein acentrisches Strukturmodell. Eine Verfeinerung in der klassengleichen Untergruppe $C2/c$ nach Verdoppeln der c -Achse führt zu keiner Konvergenz.

Eine genaue Analyse des Datensatzes zeigt, dass für einige Gruppen von Reflexen mit den Indizes (hkl) , $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, $(\bar{h}k\bar{l})$ und $(h\bar{k}\bar{l})$, die unter der Laue-Gruppe $2/m$ symmetrieäquivalent sein sollten, die Symmetrie systematisch durchbrochen wird. Für diese Reflexe wird im Rahmen der Standardabweichung lediglich die Punktgruppe $\bar{1}$ gefunden. Eine Verfeinerung in der translationengleichen centrosymmetrischen Untergruppe $C\bar{1}$ konvergiert bei den

Gütefaktoren von $R1 = 8,95\%$ und $wR2 = 19,12\%$. In dem resultierenden Strukturmodell sind die beiden kristallographisch unabhängigen Rh-N-Bindungen mit $2,076(8)\text{ \AA}$ und $2,066(10)\text{ \AA}$ unter Berücksichtigung der Standardabweichungen gleich lang und die anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} der beiden Stickstoffatome nahezu identisch. Das Strukturmodell in der Raumgruppe $C\bar{1}$ ist daher identisch dem höhersymmetrischen Modell und gibt somit keine Veranlassung zu einer Symmetriereduktion der Ursprungslage. Die verfeinerten Ortskoordinaten und anisotropen U_{ij} -Werte des Strukturmodells in der Raumgruppe $C2/m$ sind im Anhang tabelliert (s. Anhang D.1).

Die asymmetrische Einheit enthält in der gemittelten Struktur unter Vernachlässigung der Wasserstoffatome sieben kristallographisch unabhängige Atomlagen. Die asymmetrische Einheit wurde so gewählt, dass das Rhodiumatom des *trans*-Tetraamminaquahydroxorhodium(III)-Komplexes auf der $2/m$ -Lage im Ursprung der Elementarzelle liegt (Wyckoff-Notation: $2a$). Das kristallographisch unabhängige Sauerstoffatom O1 der verbrückenden $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Einheit, so wie das Chloratom Cl1 und die zwei Sauerstoffatome O2 und O3 des Perchlorations liegen auf Spiegelebenen (Wyckoff-Notation: $4i$). Das Stickstoffatom N1 und das Sauerstoffatom O4 befinden sich in allgemeinen Lagen (Wyckoff-Notation: $8j$).

In dem *trans*-Tetraamminaquahydroxorhodium(III)-Kation ist das Rhodiumatom oktaedrisch von vier Stickstoffatomen und zwei Sauerstoffatomen umgeben. Der Aqua- und der Hydroxoligand sind *trans*-ständig. Die Koordinationssphäre um das Rhodium ist aufgrund der hochsymmetrischen Punktlage unter Berücksichtigung der Standardabweichungen nahezu unverzerrt. Die gefundenen Werte für Winkel zwischen den *cis*-ständigen Liganden bewegen sich zwischen $88,8(2)^\circ$ und $91,8(2)^\circ$. Solche kleinen Abweichungen von der idealen Oktaedergeometrie sind nicht ungewöhnlich, wie ein Vergleich mit ähnlichen Strukturen belegt.^[85] Für *trans*-ständige Liganden findet man symmetriebedingt 180° . Das kristallographisch unabhängige Stickstoffatom und das Sauerstoffatom können aufgrund der unterschiedlichen Bindungsabstände zu dem Rhodiumatom eindeutig unterschieden werden. Die Größe des kristallographisch unabhängigen Rh-N-Abstandes liegt mit $2,053(11)\text{ \AA}$ im erwarteten Bereich. Der Wert ist vergleichbar mit den Bindungslängen, die für die Komplexkationen $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($\bar{d}_{\text{Rh-N}} = 2,071\text{ \AA}$ (Mittelwert))^[167] und *trans*- $[(\text{NH}_3)_5\text{Rh}(\text{H}_7\text{O}_4)\text{Rh}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ ($\bar{d}_{\text{Rh-N}} = 2,070\text{ \AA}$ (Mittelwert))^[85] in Einkristallstrukturen gefunden wurden. Der Abstand für die Rh-O-Bindung ist mit $2,005(6)\text{ \AA}$ etwas kürzer als die experimentell gefundenen Rh-O-Bindungslängen in den Kationen

$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($\bar{d}_{\text{Rh-O}} = 2,016 \text{ \AA}$ (Mittelwert)),^[168] $\text{trans}-(\text{NH}_3)_5\text{Rh}(\text{H}_7\text{O}_4)\text{Rh}(\text{NH}_3)_5^{5+}$
 $(d_{\text{Rh-O}} = 2,043(3) \text{ \AA}; \quad 2,054(3) \text{ \AA}),$ ^[85] ${}^1_{\infty}[(\text{en})_2\text{Rh}(\text{H}_3\text{O}_2)]^{2+}$
 $(d_{\text{Rh-O}} = 2,040(2) \text{ \AA}; \text{en} = \text{Ethylendiamin})$ ^[97] und $\text{trans}-(\text{Cl}(\text{bpy})_2\text{Rh}(\text{H}_5\text{O}_3)\text{Rh}(\text{bpy})_2\text{Cl})^{3+}$
 $(d_{\text{Rh-O}} = 2,034(5) \text{ \AA}; 2,038(4) \text{ \AA}; \text{bpy} = 2,2'\text{-Bipyridin}).$ ^[81]

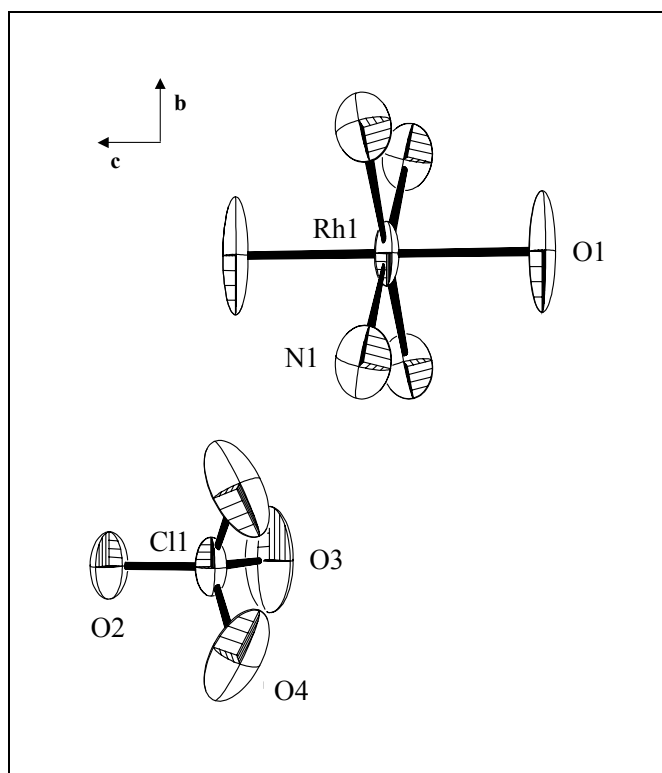


Abbildung 10: Darstellung der Atome des *trans*-Tetraamminaquahydroxorhodium(III)-Kations und des Perchlorations mit Blickrichtung $[\bar{1}00]$. Die Ellipsoidflächen repräsentieren Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50 %.

In Abbildung 10 sind die Atome in der gemittelten Struktur als Ellipsoide dargestellt. Man erkennt deutlich, dass die anisotropen Auslenkungsparameter der Atome des Komplexkations und des Perchlorations eine auffällige Anisotropie zeigen. Die Ellipsoide sind allesamt entlang $[010]$ merklich gestreckt. Besonders der Ellipsoid des Sauerstoffatoms O1 ist in b -Richtung ungewöhnlich elongiert.

Abbildung 11 zeigt die Elektronendichteverteilung für das Sauerstoffatom O1 und das Rhodiumatom in der y, z -Ebene. Durch die Auslenkung des Atoms O1 aus seiner mittleren Lage wird die Elektronendichte so verteilt, dass sie nicht mehr rotationssymmetrisch bezüglich der $[010]$ -Richtung ist. In der Strukturfaktorgleichung wird die anisotrope

Elektronendichteverteilung allerdings durch einen symmetrischen Ellipsoiden beschrieben.^[2] Die Ellipsoidflächen sind Orte gleicher Wahrscheinlichkeitsdichte, innerhalb derer sich die Atome mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit (i.a. 50 %) aufhalten. Form und Lage des Ellipsoids sind durch die verfeinerten Koeffizienten U_{ij} der diagonalisierten \mathbf{U} -Matrix im Temperaturfaktor bestimmt. Die drei Elemente U_{11} , U_{22} , U_{33} in der Spur der diagonalisierten \mathbf{U} -Matrix entsprechen den mittleren Auslenkungsquadraten entlang der drei Hauptachsen des Ellipsoids. Die gemischten Glieder U_{12} , U_{13} und U_{23} definieren die Lage des Ellipsoids relativ zu den reziproken Achsen \mathbf{a}_i^* und enthalten in schiefwinkligen Kristallsystemen auch Beiträge zu den Längen der Hauptachsen. Die Auslenkung des Atoms O1 senkrecht zu seiner Bindungsachse bewirkt, dass der Mittelpunkt des symmetrischen Ellipsoids entlang der Bindungsachse in Richtung des Bindungspartners hin verschoben wird.^[2] Der ungewöhnlich kurze Abstand für die Rh-O-Bindung ist daher künstlich erzeugt und ohne physikalische Aussagekraft.

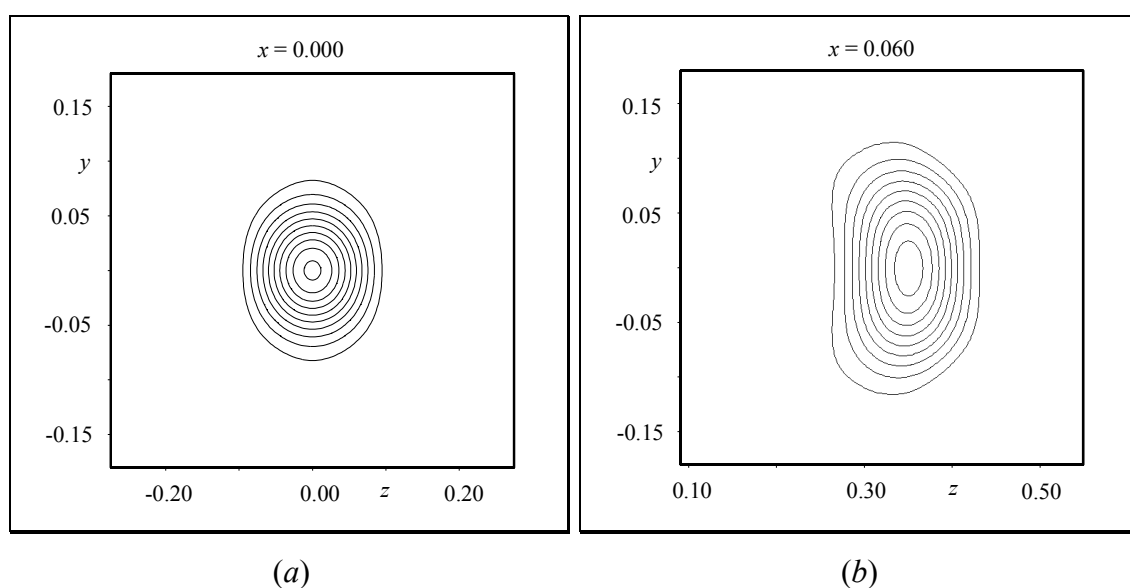


Abbildung 11: Elektronendichteverteilung für Rh1 (a) und O1 (b) in der y, z -Ebene (berechnet auf F_o -Basis; Schrittweite $5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (a) und $1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (b)). Die Abweichung von der rotationssymmetrischen Verteilung der Elektronendichte von O1 um die $[010]$ -Richtung ist deutlich zu erkennen. Die Elektronendichteverteilung von Rh1 ist dagegen rotationssymmetrisch bezüglich der $[010]$ -Richtung.

Ist die Auslenkung durch die thermische Bewegung verursacht, kann eine solche Verkürzung der Bindungslänge im Allgemeinen mathematisch korrigiert werden, indem das gesamte Molekül als eine um den geometrischen Schwerpunkt schwingende starre Gruppe behandelt wird.^[169] Im Fall der hier diskutierten Struktur sind die ungewöhnlich elongierten Ellipsoide

aber nicht auf eine thermische Libration zurückzuführen. Vielmehr spiegeln sich darin die Auslenkungen der Atome durch die displaziven Modulationswellen wider. Da die anisotropen Auslenkungsparameter die Größe der Modulationsamplituden reflektieren, kann abgeschätzt werden, welche Atome stärker und welche weniger von der Modulation betroffen sind.

Der Koeffizient U_{22} des Ellipsoiden von O1 entspricht dem mittleren Auslenkungsquadrat dieses Atoms senkrecht zur Spiegelebene und ist etwa um den Faktor 12 größer als die Hauptachsenquadrate in den beiden anderen Richtungen. Daher kann die mittlere Position des Sauerstoffatoms auf der Spiegelebene ersetzt werden durch zwei gleichbesetzte Splitpositionen ober- und unterhalb der Spiegelebene. Durch die Einführung von je einer Splitlage für das Stickstoffatom N1 und das Rhodiumatom Rh1 können zwei komplette Splitmodelle für das Komplexkation erzeugt werden. Die großen Koeffizienten U_{22} von O1, N1 und Rh1 täuschen in der gemittelten Struktur eine Fehlordnung des Komplexkations über zwei Lagen vor, die durch die Spiegelung ineinander übergehen. Die Auslenkungsmodulation kann somit annähernd mit einem Splitlagenmodell beschrieben werden, welches die beiden Extremanordnungen auf der Auslenkungswelle repräsentiert. Der Abstand des Zentralions Rh1 zu der Spiegelebene durch den Ursprung beträgt dabei etwa 0,2 Å. Die Verfeinerung des Splitlagenmodells konvergiert bei Gütefaktoren von $R1 = 8,64\%$ und $wR2 = 18,02\%$. Die y -Koordinaten für Rh1 und O1 werden nicht verfeinert, um Korrelationseffekte durch die Spiegelebene zu vermeiden. Die Einführung dieser Splitlagen führt zu einem plausibleren Abstand für die Rh-O-Bindung. Man findet nun eine Bindungslänge von 2,019(6) Å.

Die Atome des spiegelsymmetrischen Splitmodells liegen auf allgemeinen Lagen. Die Orientierung für das Hauptachsensystem des Schwingungsellipsoiden ist daher nicht mehr durch die Symmetrie eingeschränkt, wodurch die Koeffizienten U_{12} und U_{23} für die Atome O1 und Rh1 nicht mehr gleich Null sein müssen. Betrachtet man die Ellipsoide der Splitatome O1 und O1 i , erkennt man, dass diese Parameter die längste Hauptachse des Ellipsoids von der b -Richtung wegdrehen (s. Abbildung 12). Dies lässt die Vermutung zu, dass das Komplexkation durch die Modulationswelle nicht nur parallel zur b -Achse ausgelenkt wird, sondern auch leicht um die b -Achse gedreht wird. In der Verfeinerung der modulierten Struktur sind daher auch Anteile in x - und z -Richtung für die Modulationsfunktionen $\mathbf{u}_v(\bar{x}_4)$ des Sauerstoffatoms und des Stickstoffatoms zu erwarten. Dieses Verkippen der längsten Hauptachse weg von der [010]-Richtung und der plausiblere Abstand für die Rh-O-Bindung sind die wesentlichen Erweiterungen des Strukturmodells durch die Einführung der Splitlagen. Für die Verfeinerung der modulierten Struktur erscheint es sinnvoll, das

trans-Tetraamminaquahydroxorhodium-Kation als starre Gruppe zu behandeln und somit künstliche Verzerrungen der Oktaedergeometrie zu vermeiden.

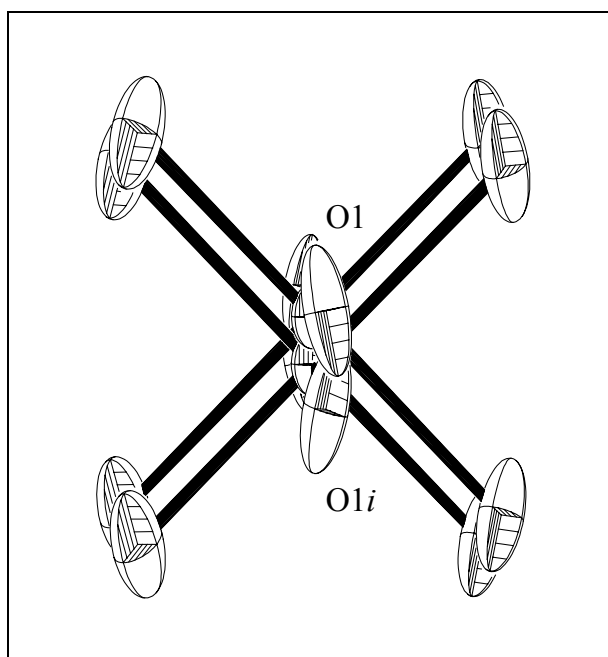


Abbildung 12: Darstellung des Splitlagenmodells für das *trans*-Tetraamminaquahydroxorhodium(III)-Kation. Die Ellipsoide des Atoms O1 sind mit ihrer längsten Hauptachse leicht gegen die *b*-Achse gekippt. (Symmetriecode (gültig auch für Abbildung 13) $i: x, -y, z$).

Die Perchlorationen liegen in der gemittelten Struktur auf der Spiegelebene entlang der *b*-Achse (Wyckoff-Notation: $4i$). Für das unabhängige Perchloration in der asymmetrischen Einheit müssen bei der Verfeinerung zwei um 180° um die *c*-Achse gedrehte Orientierungen berücksichtigt werden (s. Abbildung 13). Da die gemittelte Struktur nur eine Projektion der modulierten Struktur repräsentiert, handelt es sich auch hier nicht um eine echte Orientierungsfehlordnung. Vielmehr ist das Auffinden zweier Splitlagen für das Perchloration auf die Vernachlässigung der Satellitenreflexe in der Strukturbestimmung zurückzuführen. Gegen eine echte Fehlordnung sprechen die ungewöhnlich kurzen O-O-Kontakte ($\sim 2,3 \text{ \AA}$) entlang der $[010]$ -Richtung zwischen zwei benachbarten Perchlorationen gleicher Orientierung. Aufgrund dieser ungewöhnlichen Abstände ist ein rein statistisches Auftreten der beiden unterschiedlichen Orientierungen unwahrscheinlich. In der modulierten Struktur ist zu erwarten, dass sich das Bild eines über zwei Splitlagen fehlgeordneten Perchlorattetraeders auflöst und sich die beiden Orientierungen entsprechend der Modulationswelle abwechseln. Das alternierende Vorliegen der beiden möglichen Orientierungen wird in der modulierten

Struktur durch eine Modulation des molekularen Besetzungsfaktors der beiden Splitlagen berücksichtigt. Die Größe der Komponenten U_{22} in den Ellipsoiden der Atome Cl1, O2, O3 und O4 deutet darauf hin, dass auch die Ortskoordinaten der Atome des Perchlorations periodisch moduliert sind. In der Strukturbeschreibung von **1** als modulierte Struktur muss die Modulation des Perchlorations somit durch eine Kombination von Auslenkungs- und Dichtemodulation berücksichtigt werden.

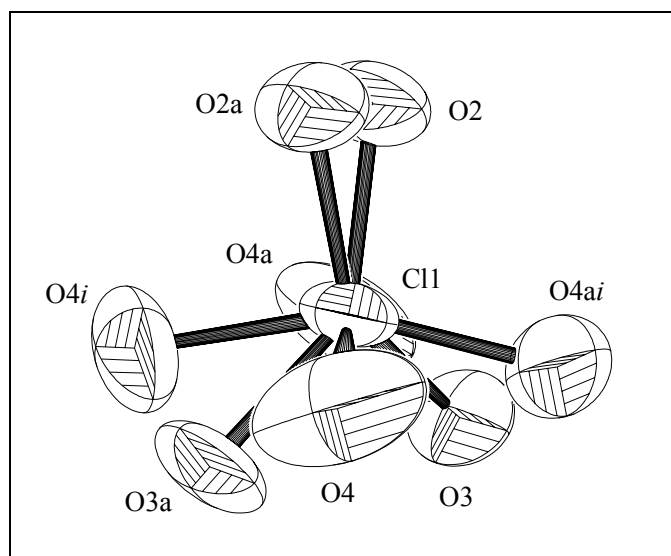


Abbildung 13: Darstellung der beiden Splitlagen *Lage#1* und *Lage#2* des Perchlorations. Die Atome der Splitlage *Lage#2* sind durch die Erweiterung „a“ im Namen gekennzeichnet. Die Ellipsoidflächen repräsentieren Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50 %.

In der gemittelten Struktur liegen beide Splitlagen auf einer Spiegelebene. Ihre Besetzungsfaktoren werden daher so gekoppelt, dass ihre Summe ein halb ergibt. Die Verfeinerung des molekularen Besetzungsfaktors ergibt ein Verhältnis von etwa $\frac{2}{3} : \frac{1}{3}$ für die Besetzungswahrscheinlichkeiten der beiden Orientierungen. Für die Sauerstoffatome und das Chloratom des Perchloratanions werden anisotrope Auslenkungsparameter verfeinert. Um einer Verkürzung der Bindungslängen und einer Deformation der Tetraedergeometrie entgegen zu wirken, werden die Längen der Cl-O-Bindungen und die O-Cl-O-Bindungswinkel im Perchloration mit einer geeigneten Varianz über *restraints*^[2] auf die zu erwartenden Werte von 1,44 Å und 109,5° festgesetzt.^[170]

In Abbildung 14 ist die Elementarzelle der gemittelten Struktur dargestellt. In der Blickrichtung $[00\bar{1}]$ sind die durch die Modulation deformierten Ellipsoide gut zu erkennen.

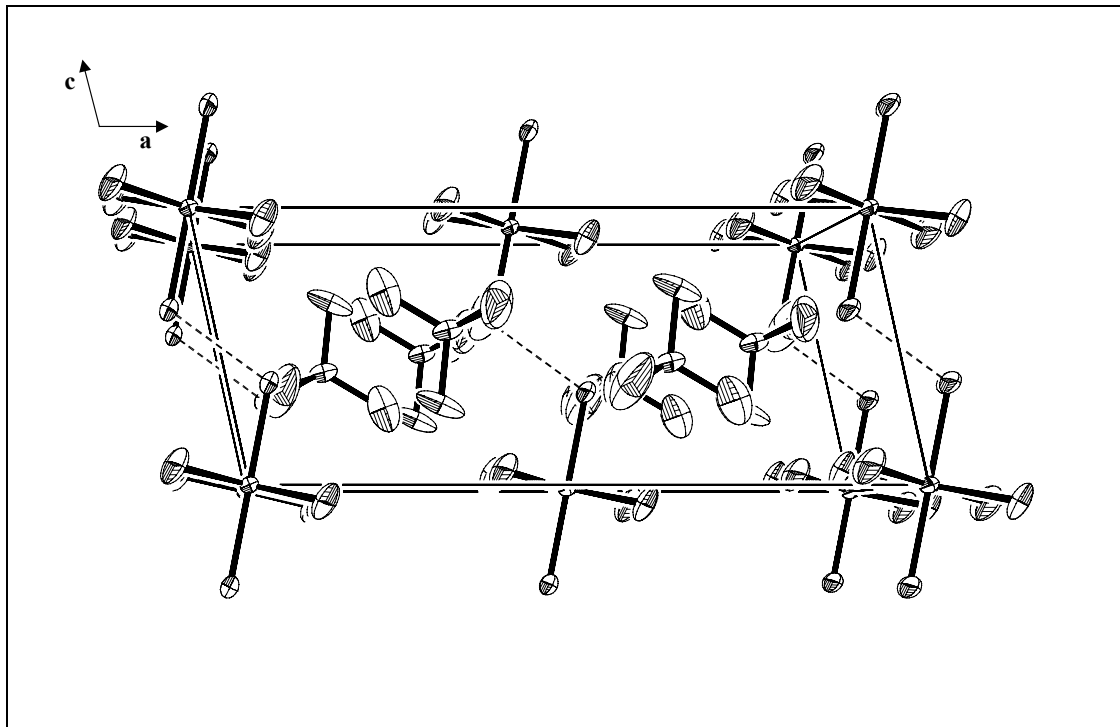
Blickt man entlang der *b*-Achse, sind die Auswirkungen der Modulation auf die Ellipsoide kaum zu erkennen.

Die oktaedrischen Komplexkationen liegen entsprechend der *C*-Zentrierung auf den Ecken der Elementarzelle und auf den Flächenmitten entlang [001]. Die Oktaeder sind in der Packung so ausgerichtet, dass die Rh-O-Bindungen in der *a,c*-Ebene um etwa 10° gegen die *c*-Achse verkippt sind. Die Perchlorat-Anionen sind so angeordnet, dass jedes Oktaeder in der *a,b*-Ebene von sechs [ClO₄]⁻-Tetraedern umgeben ist. Die Perchlorationen liegen dabei entlang [010] auf der Höhe der Aqua- und Hydroxo-Liganden.

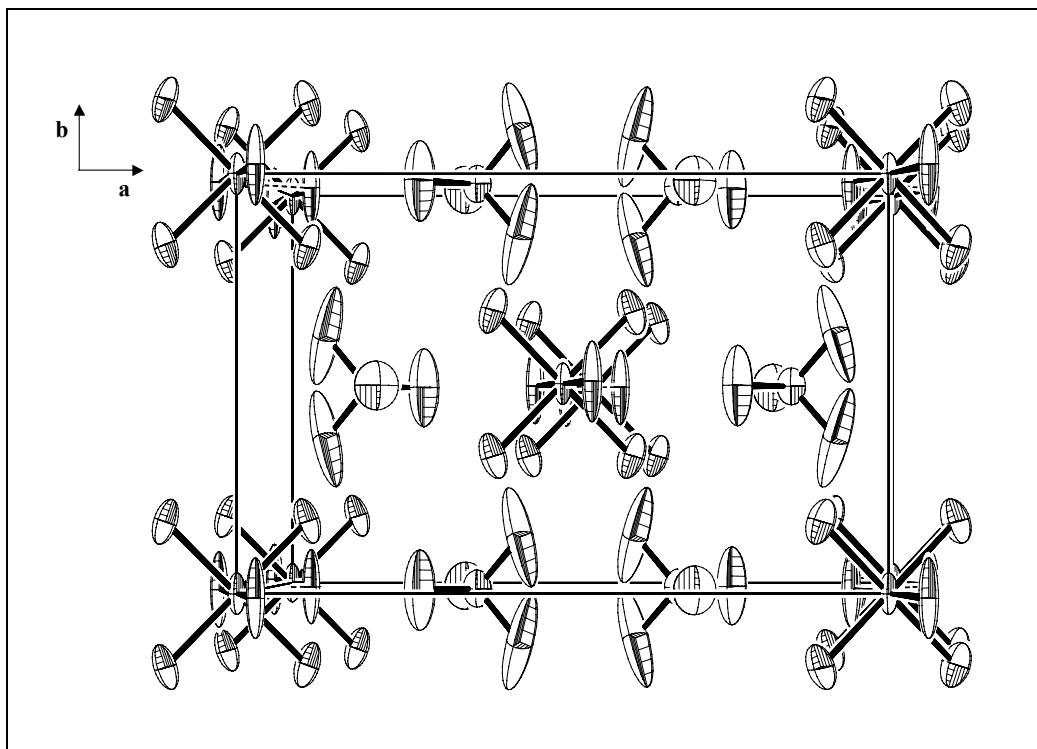
In der Kristallpackung sind die Komplexkationen durch die *trans*-ständigen Aqua- und Hydroxo-Liganden über Wasserstoffbrückenbindungen zu eindimensionalen Ketten entlang der kristallographischen *c*-Achse verknüpft. Eine Unterscheidung zwischen Aqua- und Hydroxo-Ligand anhand der Bindungslänge der Rh-O-Bindung ist in der Kristallstruktur von **1** nicht möglich, da man nur eine kristallographisch unabhängige Rh-O-Bindung findet. Dies rechtfertigt, den Aqua- und Hydroxo-Ligand zusammen als einen [H₃O₂]⁻-Brückenligand aufzufassen. Der resultierende Bindungslängenausgleich ist typisch für Strukturen, in denen ein sehr kurzer O-O-Abstand in dem [H₃O₂]⁻-Brückenligand vorliegt^[80, 81, 85, 93, 95, 97, 99] und kann daher als Indiz für eine sehr starke Wasserstoffbrückenbindung gewertet werden.^[171, 172]

In der gemittelten Struktur von **1** beträgt der Abstand in der [H₃O₂]⁻-Brücke 2,379(6) Å. In der eindimensional modulierten Struktur von **1** ist durch die Auslenkung der Atome aus ihren mittleren Lagen aber mehr als nur eine kristallographisch unabhängige Wasserstoffbrücke zwischen den Kationen zu erwarten, so dass dieser Abstand einen Mittelwert darstellt.

Ein Vergleich mit ähnlichen Strukturen, in denen eine [H₃O₂]⁻-Einheit als verbrückendes Strukturelement zwischen Metallkationen vorliegt, zeigt, dass der O-O-Abstand in der gemittelten Struktur von **1** ungewöhnlich kurz ist. In dem zweikernigen *trans*-[(NH₃)₅Rh(H₇O₄)Rh(NH₃)₅]⁵⁺-Kation sind die zwei Rhodiumatome über eine [H₃O₂]⁻-Brücke verbunden. An die [H₃O₂]⁻-Einheit sind über etwas längere Wasserstoffbrückenbindungen zwei weiteren Wassermolekülen gebunden.^[85] Für die zentrale Wasserstoffbrücke in der [H₃O₂]⁻-Einheit findet man einen O-O-Abstand von 2,481(5) Å.



(a)



(b)

Abbildung 14: Blick auf die Elementarzelle der gemittelten Struktur entlang $[0\bar{1}0]$ (a) und entlang $[00\bar{1}]$ (b). Die Splitlagenmodelle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Komplexkationen sind gestrichelt eingezeichnet. Die Ellipsoidflächen repräsentieren Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50 %.

In dem Kation $trans\text{-}[\text{Cl}(\text{bpy})_2\text{Rh}(\text{H}_3\text{O}_3)\text{Rh}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{3+}$ beträgt der O-O-Abstand in der $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Einheit $2,447(6) \text{ \AA}$.^[81] Ähnlich Abstände findet man in den Mineralien vom Natrochalcit-Typ. Die Strukturen der beiden Verbindungen $\text{M}^{\text{I}}\text{Cu}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{SO}_4)_2$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+$) sind die einzigen, in denen die Positionen aller Atome durch Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimente bestimmt wurden.^[92, 93, 94, 95, 101] In den beiden Strukturen sind die Kupferatome über *trans*-ständige $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Brückenliganden zu eindimensionalen Ketten verknüpft. Die $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Einheiten bilden daneben noch schwächere Wasserstoffbrückenbindungen zu den benachbarten Sulfationen aus. In der Struktur von $\text{NaCu}_2(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{SO}_4)_2$ sind die Sauerstoffatome der $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Brücke $2,443(1) \text{ \AA}$ von einander entfernt, in der Struktur des Kaliumderivats beträgt der O-O-Abstand $2,487(1) \text{ \AA}$. In einigen wenigen Strukturen findet man aber deutlich kürzere O-O-Abstände für die verbrückenden $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Einheiten. In der Verbindung *trans*-Aquabis(ethylendiamin)hydroxorhodium(III)-diperchlorat^[97] bilden die $[\text{Rh}(\text{en})_2(\text{H}_3\text{O}_2)]^{2+}$ -Kationen über *trans*-ständige $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Liganden verknüpfte eindimensionale Ketten. Der O-O-Abstand beträgt $2,422(3) \text{ \AA}$. Ähnlich kurze Abstände von $2,399(11) \text{ \AA}$ und $2,418(9) \text{ \AA}$ wurden in zweikernigen Zink-Kationen gefunden.^[83]

Auffallend kurze O-O-Abstände von $2,38(2) \text{ \AA}$ und $2,36(2) \text{ \AA}$ wurden in zwei Strukturen gefunden, in denen die $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Einheiten nicht als Brückenliganden zwischen Metallkationen, sondern als diskrete Ionen vorliegen.^[63, 65, 75] In beiden Strukturen sind die $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Ionen offensichtlich über Inversionszentren fehlgeordnet, was die exakte Bestimmung der Bindungsabstände erschwert.

Die Bestimmung der Wasserstoffatomlagen in der gemittelten Struktur ist nicht möglich. Die Intensitätsverteilung im Beugungsbild wird dominiert von der Ordnung der stark streuenden Rhodium- und Chloratome im Kristall. Die leichteren Atome tragen nur einen verhältnismäßig geringen Anteil zu dem Strukturfaktor bei. Erschwerend kommt hinzu, dass die Elektronendichteverteilung im Bereich der Wasserstoffpositionen durch die Überlagerung der Projektionen aus der modulierten Struktur verschmiert ist. Da sich die Perchlorationen entlang der *c*-Achse auf der Höhe der $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Einheit befinden (s. Abbildung 14), sind die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen der Perchlorationen und den Stickstoffatomen den Amminliganden verhältnismäßig lang ($3,0 - 3,4 \text{ \AA}$), so dass nur sehr schwache Wasserstoffbrückenbindungen denkbar wären. In der modulierten Struktur ist daher für die Amminliganden eine nahezu ungehinderte Rotation um die Rh-N-Bindungsachse zu

erwarten.^[173] Eine merkliche Restelektronendichte findet man zwischen den beiden Sauerstoffatomen der $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Einheit um die Punktlage $(0, 0, \frac{1}{2})$ herum. In der Nähe dieser Punktlage sollte das zentrale Proton der $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Brücke zu finden sein.

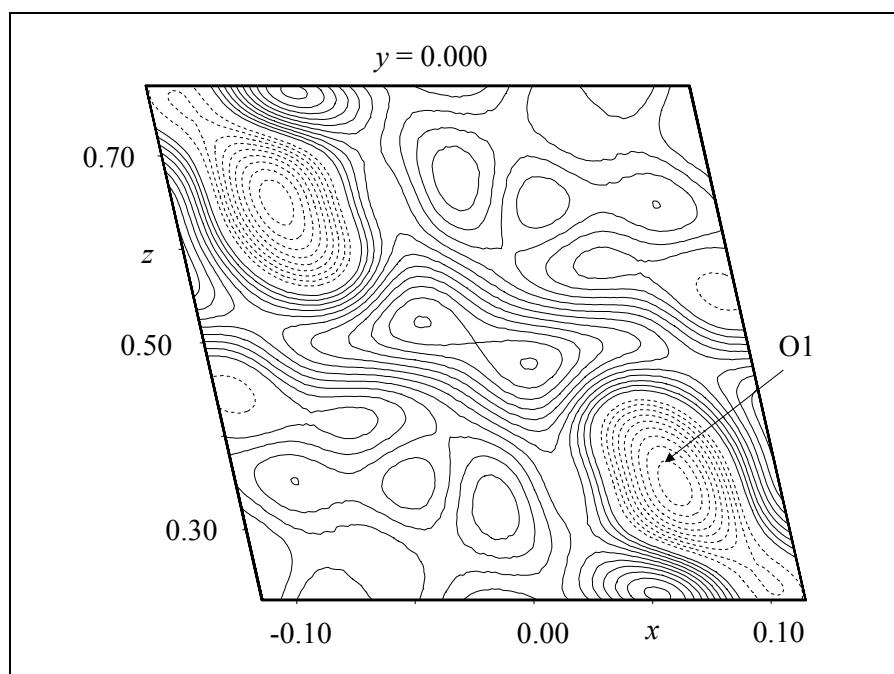


Abbildung 15: Restelektronendichte um die Punktlage $(0, 0, \frac{1}{2})$ im Zentrum der $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Einheit. (berechnet auf $F_o - F_c$ -Basis, Schrittweite $0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3$).

Wie aus der Abbildung 15 ersichtlich ist, ist das Restelektronendichtemaximum bei $(0, 0, \frac{1}{2})$ in x -Richtung auffallend gestreckt und besitzt die Form eines Doppelmaximums. Das Auftreten von merklicher Restelektronendichte zwischen dem Donor- und Akzeptoratom einer Wasserstoffbrückenbindung ist typisch für Festkörperstrukturen mit einem kurzen Abstand zwischen Donor- und Akzeptoratom.^[174] Die kürzesten Abstände zwischen dem Sauerstoffatom der $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Brücke und den Sauerstoffatomen des Perchlorations liegen in der gemittelten Struktur von **1** zwischen $2,8$ und $3,2 \text{ \AA}$.^[171, 172]

3.3.3 Die Symmetrie der kommensurabel modulierten Tieftemperaturstruktur

Für die vollständige Beschreibung einer modulierten Struktur mit dem in Kapitel 2 vorgestellten Formalismus müssen neben den Strukturparametern der gemittelten Struktur die Fourier-Koeffizienten der periodischen Modulationsfunktionen bekannt sein. Die Bestimmung dieser Modulationsparameter, die für ein Atom ν durch das Vektorfeld $\mathbf{u}_\nu(\bar{x}_4)$ gegeben sind, kann in vier Teilschritte unterteilt werden. Im ersten Schritt muss unter Berücksichtigung der Symmetrie des gesamten Beugungsbildes die $(3+d)$ -dimensionale Überraumgruppe der modulierten Struktur festgelegt werden. Anschließend müssen die Symmetriestreiktionen für die bei der Verfeinerung zu bestimmenden Modulationsparameter für jedes der kristallographisch unabhängigen Atome abgeleitet werden. Als dritter Schritt folgt die Strukturlösung im $(3+d)$ -dimensionalen Überraum, bei der Startwerte für die Fourier-Koeffizienten abgeschätzt werden. Im vierten Schritt werden die Atomparameter der gemittelten Struktur und die Fourier-Koeffizienten der Modulationsfunktionen simultan gegen die gemessenen Intensitäten der Haupt- und Satellitenreflexe verfeinert. Kommensurabel modulierte Strukturen werden dabei zuerst wie inkommensurabel modulierte Strukturen behandelt und ohne eine Ursprungsfixierung entlang der internen Dimension verfeinert (s. Kapitel 2.3). Erst wenn alle Strukturparameter bestimmt und zur Konvergenz verfeinert sind, kann der Phasenreferenzpunkt der Modulationswellen durch Variation von t in vergleichenden Verfeinerungen bestimmt werden.

3.3.3.1 Die Bestimmung der $(3+1)$ -dimensionalen Überraumgruppe

Nachdem mit der gemittelten Struktur ein Startmodell für die Verfeinerung der modulierten Struktur vorliegt, muss nun die vierdimensionale Überraumgruppe festgelegt werden. Die Bestimmung der Überraumgruppe erfolgt nach den in den *International Tables for Crystallography* publizierten Richtlinien der IUCr.^[116]

Das Beugungsbild einer eindimensional modulierten Struktur entsteht durch die Projektion eines hypothetischen vierdimensionalen Beugungsmusters auf den dreidimensionalen reziproken Raum (s. Abbildung 1). Ist die Modulationsperiode inkommensurabel zu einer der

Translationsperioden der Basisstruktur, geht die dreidimensionale Translationssymmetrie in der modulierten Struktur verloren. In Kapitel 2 wurde gezeigt, wie durch die Erweiterung des natürlichen Raumes um eine weitere Dimension eine vierdimensionale Struktur konstruiert werden kann, in der die Translationssymmetrie wieder hergestellt ist. Aus diesem Grund ist es zweckmäßig, eine eindimensional modulierte Struktur im vierdimensionalen Raum zu parametrisieren. Die Symmetrie der hypothetischen vierdimensionalen Struktur wird durch eine vierdimensionale Überraumgruppe vollständig beschrieben.

Insgesamt gibt es 4895 vierdimensionale Raumgruppentypen.^[175] Damit ein vierdimensionaler Raumgruppentyp als Überraumgruppe für die Beschreibung einer modulierten Struktur in Frage kommt, muss die Punktgruppe der vierdimensionalen Überraumgruppe isomorph zu einer dreidimensionalen Punktgruppe sein und die Matrixdarstellungen aller Symmetrieeoperatoren dieser Überraumgruppe müssen (3+1)-reduzibel sein.^[14] Das bedeutet, dass es keine Symmetrieeoperatoren in der Überraumgruppe geben darf, die die internen und externen Dimensionen ineinander überführen (s. Kapitel 2). Die Matrixrepräsentation einer Punktgruppentransformation im vierdimensionalen Überraum entspricht daher einer (3+1)-Blockdiagonalmatrix. Unter Berücksichtigung dieser Einschränkungen sind von den 4895 vierdimensionalen Raumgruppentypen nur 371 Raumgruppentypen als (3+1)-reduzible Überraumgruppen für inkommensurabel modulierte Strukturen möglich. Zur Überraumbeschreibung einer kommensurabel modulierten Struktur verbleiben von den 371 nur noch 320 vierdimensionale Überraumgruppen, da als zusätzliche Bedingung der irrationale Anteil des q -Vektors gleich Null sein muss.^[14, 116] Zur Abgrenzung von den übrigen vierdimensionalen Raumgruppentypen werden diese 371 bzw. 320 Raumgruppentypen als (3+1)-dimensionale Überraumgruppen bezeichnet.

Im Folgenden soll ausführlicher auf die Symmetrieeoperatoren höherdimensionaler Überraumgruppen eingegangen werden. Kristallographische Symmetrieeoperationen bilden jeden Punkt einer Kristallstruktur auf sich selbst ab. Ein Symmetrieeoperator einer dreidimensionalen Raumgruppe setzt sich immer aus einer Punktgruppentransformation und einer Translation zusammen und kann als Matrix-Spalte-Paar $\{\mathbf{R} | \boldsymbol{\tau}\}$ in der Seitz-Schreibweise dargestellt werden.^[113, 119]

Der Bildpunkt \mathbf{x}' eines Punktes \mathbf{x} kann mit Hilfe eines solchen Matrix-Spalte-Paares nach Gleichung (37) berechnet werden.^[2]

$$\mathbf{x}' = \{\mathbf{R} \mid \boldsymbol{\tau}\} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{x} + \boldsymbol{\tau}. \quad (37)$$

\mathbf{R} ist eine 3×3 -Matrix und beschreibt die translationsinvariante Rotation der Abbildung. $\boldsymbol{\tau}$ ist ein Spaltenvektor mit drei Komponenten und repräsentiert die intrinsische Translation des Symmetrieoperators $\{\mathbf{R} \mid \boldsymbol{\tau}\}$.

Ein Symmetrieoperator $\{\mathbf{R}_S \mid \boldsymbol{\tau}_S\}$ einer $(3+d)$ -dimensionalen Überraumgruppe kann ganz analog in einen translationsinvarianten Rotationsanteil \mathbf{R}_S und einen intrinsischen Translationsanteil $\boldsymbol{\tau}_S$ zerlegt werden.^[14, 116]

$$\mathbf{R}_S = \begin{pmatrix} \mathbf{R}_{ex} & \mathbf{0} \\ \mathbf{M} & \mathbf{R}_{in} \end{pmatrix} \quad (38)$$

$$\boldsymbol{\tau}_S = (\boldsymbol{\tau}_{ex}, \boldsymbol{\tau}_{in}).$$

Die 3×3 -Matrix \mathbf{R}_{ex} repräsentiert die Punktgruppentransformation der dreidimensionalen Symmetrieoperation, die die Koordinaten der gemittelten Struktur im externen, physikalischen Raum transformiert. Die Matrix \mathbf{R}_{in} ist eine $d \times d$ -Matrix. Sie beschreibt eine Punktgruppentransformation des d -dimensionalen Raumes, die die zusätzlichen Koordinaten im Eigenschaftsraum transformiert. Die intrinsische Translation der Symmetrieoperation wird durch den Spaltenvektor $\boldsymbol{\tau}_S$ dargestellt, welcher $3 + d$ Komponenten enthält. Die Matrix $\mathbf{0}$ ist eine $d \times 3$ -Matrix, die nur Nulleinträge enthält. Die Matrix \mathbf{M} ist eine $d \times 3$ -Matrix, die nur dann Elemente verschieden von Null enthält, wenn der q -Vektor eine rationale Komponente enthält. In diesem Fall entsprechen die einzelnen Reihen der Matrix \mathbf{M} Gittervektoren der gemittelten Struktur.^[14] Die $(3+d)$ -reduzible Darstellung eines Symmetrieoperators $\{\mathbf{R}_S \mid \boldsymbol{\tau}_S\}$ in einer $(3+d)$ -dimensionalen Überraumgruppe liegt demnach vor, wenn die Matrix \mathbf{M} nur Nulleinträge enthält:

$$\mathbf{R}_S = \begin{pmatrix} \mathbf{R}_{ex} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{R}_{in} \end{pmatrix}. \quad (39)$$

Für eine eindimensional modulierte Struktur sind \mathbf{R}_{in} und $\boldsymbol{\tau}_{in}$ skalare Größen, so dass sich die (3+1)-reduzible Darstellung einer Symmetrieoperation im vierdimensionalen Überraum vereinfacht zu Gleichung (40):

$$\mathbf{R}_S = \begin{pmatrix} \mathbf{R}_{ex} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \varepsilon \end{pmatrix} \quad (40)$$

$$\boldsymbol{\tau}_S = (\boldsymbol{\tau}_{ex}, \tau_4).$$

ε entspricht einer eindimensionalen kristallographischen Punktgruppe, d. h. $\varepsilon = \pm 1$. ε transformiert die Koordinate \bar{x}_4 im internen Raum. Nimmt ε den Wert +1 an, ist die Phase der Modulationswelle gegenüber dem Symmetrieoperator $\{\mathbf{R}_S | \boldsymbol{\tau}_S\}$ invariant. Ist $\varepsilon = -1$, wird die Phase der Modulationswelle durch den Symmetrieoperator $\{\mathbf{R}_S | \boldsymbol{\tau}_S\}$ invertiert. τ_4 gibt die intrinsische Translation des Symmetrieoperators entlang \mathbf{e}_4 an und kann die Werte $\tau_4 = 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$ annehmen. Ein Symmetrieelement mit $\varepsilon = -1$ kann keine systematischen Auslöschungen für die Satelliten erzeugen, so dass die intrinsische Translation τ_4 für ein solches Symmetrieelement gleich Null sein muss.^[11]

Ein Symmetrieelement einer vierdimensionalen Überraumgruppe besteht nach Gleichung (40) aus der Punktgruppentransformation $(\mathbf{R}_{ex}, \varepsilon)$ und der intrinsischen Translation $(\boldsymbol{\tau}_{ex}, \tau_4)$. Die Koordinaten $(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \bar{x}_4) = \bar{\mathbf{x}}_S$ eines Atoms in einer eindimensional modulierten Struktur werden in Bezug auf die Achsen der gemittelten Struktur angegeben (s. Gleichung (9)). Sie werden durch einen Symmetrieoperator $\{\mathbf{R}_S | \boldsymbol{\tau}_S\}$ wie folgt transformiert:^[11]

$$\bar{\mathbf{x}}'_S = \{\mathbf{R}_S | \boldsymbol{\tau}_S\} \cdot \bar{\mathbf{x}}_S = (\mathbf{R}_{ex} \cdot \bar{\mathbf{r}} + \boldsymbol{\tau}_{ex}, \varepsilon \cdot \bar{x}_4 + \tau_4) = (\bar{\mathbf{r}}', \bar{x}'_4). \quad (41)$$

Aus Gleichung (41) geht hervor, dass das Argument \bar{x}_4 der Modulationsfunktion $\mathbf{u}(\bar{x}_4)$, die ein bänderförmiges Atom in der vierdimensionalen Struktur repräsentiert, entlang der internen Dimension durch den eindimensionalen Symmetrieoperator $\{\varepsilon | \tau_4\}$ transformiert wird.

Am Beispiel der eindimensional modulierten Struktur von **1** sollen diese theoretischen Betrachtungen nun konkretisiert werden. Zur Festlegung der vierdimensionalen Überraumgruppe muss als erstes die Laue-Gruppe des gesamten Beugungsbildes von **1**

bestimmt werden. Die Laue-Symmetrie ist die Punktgruppe des intensitätsgewichteten reziproken Gitters. Bei 170 K findet man für die Intensitätsverteilung der Hauptreflexe im Beugungsbild von **1** die Laue-Symmetrie $2/m$. Die Symmetrie der gemittelten Struktur von **1** ist $C2/m$. Bezogen auf die Basisvektoren der gemittelten Struktur können die Satellitenreflexe mit ganzzahligen Vielfachen m des q -Vektors $(0, \beta, \frac{1}{2})$ nach Gleichung (35) indiziert werden (s. Abbildung 5 und Abbildung 8). Die Komponente β repräsentiert den irrationalen, temperaturabhängigen Anteil des q -Vektors. In der modulierten Struktur von **1** hat β bei 170 K den rationalen Wert $\frac{1}{3}$. Die Darstellung der zweizähligen Drehachse um die kristallographische b -Achse lautet dann bezüglich der vierdimensionalen Basis **a**, **b**, **c** und **e**₄:

$$\{(2, 1) | (0, 0, 0, 0)\} = \left\{ \left(\begin{array}{cccc|c} \bar{1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} & 1 & 0 \end{array} \right) \right\}. \quad (42)$$

Wegen der rationalen Komponente $\frac{1}{2}$ im q -Vektor enthält der Vektor **M** nicht nur Nulleinträge, sondern auch den ganzzahligen Eintrag -1 . **M** stellt somit den Gittervektor $(0, 0, \bar{1})$ dar. Der Bildpunkt $\bar{\mathbf{x}}'_S$ eines Punktes $\bar{\mathbf{x}}_S = (\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \bar{x}_4)$ wird über diese Darstellung mit den Koordinaten $(-\bar{x}_1, \bar{x}_2, -\bar{x}_3, -\bar{x}_3 + \bar{x}_4)$ abgebildet:

$$\bar{\mathbf{x}}'_S = \{(2, 1) | (0, 0, 0, 0)\} \cdot \bar{\mathbf{x}}_S = (-\bar{x}_1, \bar{x}_2, -\bar{x}_3, -\bar{x}_3 + \bar{x}_4) = (\bar{\mathbf{x}}, -\bar{x}_3 + \bar{x}_4). \quad (43)$$

Durch die rationale Komponente im Modulationsvektor wird die Koordinate \bar{x}_4 der internen Dimension an eine Koordinate des externen Raumes gekoppelt. Das Argument der Modulationsfunktion $\mathbf{u}(\bar{x}_4)$ ist nach Gleichung (43) somit auch von der externen Koordinate \bar{x}_3 abhängig. Die Kopplung der Modulationsparameter an die externen Koordinaten führt zu Komplikationen im Verfeinerungsprozess. Die Kopplung durch die rationale Komponente rührt daher, dass die Lage des q -Vektors $(0, \beta, \frac{1}{2})$ im reziproken Raum nicht invariant unter den Punktgruppentransformationen der Laue-Gruppe $2/m$ ist.

Um diese Kopplung zu eliminieren und zu den (3+1)-reduziblen Darstellungen der Symmetrieeoperatoren zu gelangen, muss daher der rationale Anteil im q -Vektor entfernt werden.^[14] Da die Komponente β des Modulationswellenvektors sich kontinuierlich mit der

Temperatur ändert, kann der q -Vektor in einen irrationalen Anteil $\mathbf{q}^i = \beta \mathbf{b}^*$ parallel zur zweizähligen Drehachse und in einen rationalen Anteil $\mathbf{q}^r = \frac{1}{2} \mathbf{c}^*$, der in der Spiegelebene liegt, aufgespalten werden:

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}^i + \mathbf{q}^r = \beta \mathbf{b}^* + \frac{1}{2} \mathbf{c}^*. \quad (44)$$

Der rationale Anteil $\mathbf{q}^r = \frac{1}{2} \mathbf{c}^*$ kann nun durch einen zusätzlichen Zentrierungsoperator repräsentiert werden, indem der Basisvektor \mathbf{c}^* parallel zu \mathbf{q}^r entsprechend der rationalen Komponente halbiert wird (s. Abbildung 16). Dadurch ergeben sich die neue Gitterparameter $a = 13,137(3) \text{ \AA}$, $b = 8,353(2) \text{ \AA}$ und $C = 2c = 10,945(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 102,40(3)^\circ$ für die Pseudoelementarzelle der modulierten Struktur, auf die sich die Koordinaten \bar{x}_i in der Überraumbeschreibung nach Gleichung (9) beziehen. Der neue q -Vektor lautet nun $\mathbf{q}^i = (0, \beta, 0)$. Die Lage des neu gewählten q -Vektors ist invariant unter den Punktgruppentransformationen der Laue-Gruppe $2/m$. Die zweizählige Achse lässt den q -Vektor völlig unverändert, die Spiegelebene führt lediglich zu einer Inversion der Orientierung des q -Vektors. Die Punktgruppe des gesamten Beugungsbildes von $\mathbf{1}$ ist somit $(2/m, 1\bar{1})$. Die Zahlen 1 und $\bar{1}$ im Symbol der Punktgruppe geben die Punktgruppentransformationen ε für die erweiterte zweizählige Achse und für die erweiterte Spiegelebene an.

Die der Zelltransformation entsprechende Umindizierung der Reflexindizes nach der Gleichung

$$h = h, k = k, l = 2l + m \text{ und } m = m \quad (45)$$

bedingt die zusätzliche integrale Auslöschung $l + m = 2n$. Diese integrale Auslöschung entspricht der Zentrierungsoperation $(0, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ in der a_3, a_4 -Ebene der vierdimensionalen Struktur. Diese Zentrierung bewirkt über die intrinsische Translation τ_4 , dass die Modulationsfunktionen zweier symmetrieäquivalenter und in c -Richtung benachbarter Atome um π phasenverschoben sind. Daher kommt es in der Struktur von $\mathbf{1}$ zur Ausbildung von Antiphasendomänen entlang $[001]$.^[139, 140, 176, 177, 178]

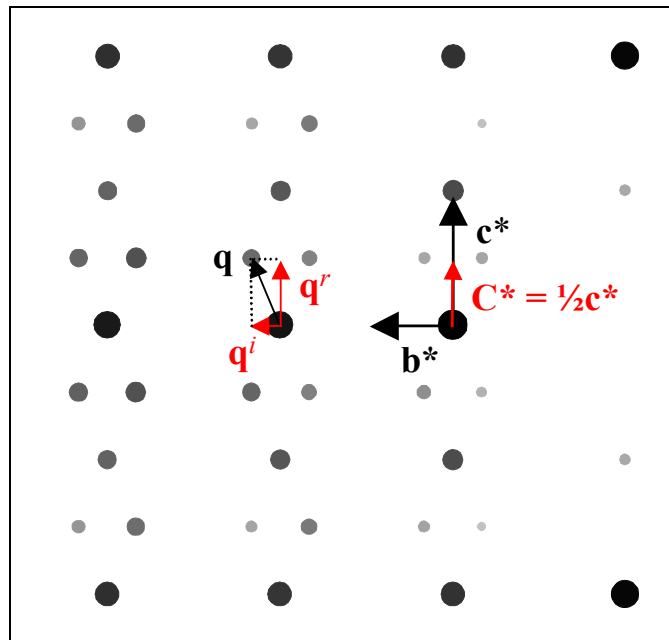


Abbildung 16: Aufspaltung des q -Vektors nach Gleichung (44) in einen irrationalen Anteil \mathbf{q}^i und einen rationalen Anteil \mathbf{q}^r illustriert anhand eines Ausschnittes aus dem Beugungsmuster der Raumtemperaturphase.

Im reziproken Raum führt die Aufspaltung des q -Vektors dazu, dass jeder Satellitenreflex nun einem ausgelöschten Hauptreflex zugeordnet wird. Umgekehrt sind die Satelliten eines jeden nicht ausgelöschten Hauptreflexes nun ausgelöscht (s. Abbildung 16).

Durch die Umstellung auf die neuen Basisvektoren kann die Darstellung der zweizähligen Drehachse um die kristallographische b -Achse auf die (3+1)-blockdiagonalisierte Form reduziert werden:

$$\{(2,1)|(0,0,0,0)\} = \left\{ \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \middle| \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right\}. \quad (46)$$

Auf der Basis dieser neuen Zelle kann dem Beugungsmuster die Bravais-Klasse $2/mC(0, \beta, \frac{1}{2})$ (Nr. 8) zugeordnet werden. Die Bravais-Klasse beschreibt die Symmetrie des Translationengitters einer Kristallstruktur unter Vernachlässigung intrinsischer Translationen.

Sie dient bei den modulierten Strukturen zur Klassifizierung der höherdimensionalen Überraumgruppen.^[116]

Analysiert man die systematischen Auslöschungen im Beugungsbild von **1** auf der Basis der neu gewählten Zelle, findet man für die Reflexklasse $(hklm)$ die integralen Auslöschungsbedingungen:

$$\begin{aligned} (hklm) : \text{vorhanden für } h + k = 2n \text{ (C-Zentrierung)} \\ \text{und } l + m = 2n \text{ (Zentrierung der } a_3, a_4 \text{-Ebene).} \end{aligned} \quad (47)$$

Die vierdimensionale Struktur hat also die Zentrierungen $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0)$, $(0, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Für die Reflexgruppen $(0k0m)$ und $(h0l0)$ werden keine zusätzlichen seriellen und zonalen Auslöschungsbedingungen gefunden. Die vierdimensionalen Darstellungen der zweizähligen Drehachse und der Spiegelebene enthalten daher keine intrinsischen Translationsanteile entlang \mathbf{e}_4 , weswegen die Koeffizienten τ_4 für beide Symmetrieelemente gleich Null sind. Die vierdimensionale Überraumgruppe der modulierten Struktur von **1** ist damit $C2/m(0, \beta, \frac{1}{2})00$ (Nr. 12.5) nach ihrem erweiterten Hermann-Mauguin-Symbol.^[116] Das Symbol für eine (3+1)-dimensionale Überraumgruppe setzt sich im Allgemeinen zusammen aus dem Raumgruppensymbol der gemittelten Struktur, gefolgt von dem Modulationswellenvektor und den intrinsischen Translationen der Symmetrieelemente im Raumgruppensymbol entlang \mathbf{e}_4 . Die intrinsischen Translationsanteile τ_4 werden mit den Symbolen $0, s$ (für $\frac{1}{2}$), t (für $\frac{1}{3}$) und q (für $\frac{1}{4}$) angegeben und zwar in der Reihenfolge der Symmetrieelemente, auf die sie sich beziehen.^[15, 116]

Bei der Suche nach der korrekten Überraumgruppe ist allerdings zu berücksichtigen, dass durch die Modulationswelle ein Symmetrieabbau derart erfolgen kann, dass ein Symmetrieelement der gemittelten Struktur völlig verschwindet. Dadurch kommen auch die drei möglichen Untergruppen $C2(0, \beta, \frac{1}{2})0$, $Cm(0, \beta, \frac{1}{2})0$ oder $C\bar{1}(0, \beta, \frac{1}{2})0$ als vierdimensionale Überraumgruppe in Frage. Diese Überraumgruppen lassen sich anhand des Beugungsmusters nicht eindeutig unterscheiden. Ob ein solcher Symmetrieabbau gegeben ist, muss daher durch vergleichende Verfeinerungen des Strukturmodells in diesen Überraumgruppen überprüft werden.

Die erzeugenden Symmetrieoperatoren der vierdimensionalen Überraumgruppe $C2/m(0, \beta, \frac{1}{2})00$ sind:

$$\begin{aligned} & \{(1, 1) | (n_1, n_2, n_3, n_4)\} +, \{(1, 1) | (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0)\} +, \{(1, 1) | (0, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})\} +, \\ & \{(1, 1) | (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})\} + \text{ und} \\ & \{(2, 1) | (0, 0, 0, 0)\}, \{(m, \bar{1}) | (0, 0, 0, 0)\}, \{(i, \bar{1}) | (0, 0, 0, 0)\}. \end{aligned} \quad (48)$$

Damit ergeben sich die folgenden symmetrieäquivalenten Positionen in der vierdimensionalen Struktur:

$$\begin{aligned} & (0, 0, 0, 0) +, (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0) +, (0, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) +, (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) +, \\ & (-x_1, x_2, -x_3, x_4), (x_1, -x_2, x_3, -x_4), (-x_1, -x_2, -x_3, -x_4). \end{aligned} \quad (49)$$

Die erzeugenden Symmetrieoperatoren und die entsprechenden symmetrieäquivalenten Positionen für die drei möglichen Untergruppen ergeben sich durch Wegnahme des entsprechenden Symmetrieelements, das durch den Symmetrieabbau verloren geht.

3.3.3.2 Die Herleitung der Symmetriestrektionen für die Modulationsfunktionen

Die (3+1)-reduziblen Matrixdarstellungen für die Symmetrieelemente der (3+1)-dimensionalen Überraumgruppe $C2/m(0, \beta, \frac{1}{2})$ transformieren die Gittervektoren \mathbf{a}_i^* im reziproken Raum und die fraktionalen Koordinaten x_i der modulierten Struktur im Kristallraum. Die Koordinaten eines Atoms $x_{i,\nu}$ ($i=1, 2, 3$) in einer eindimensional modulierten Struktur werden nach Gleichung (9) über die Koordinaten $\bar{x}_{i,\nu}$ der gemittelten Struktur und die Modulationsfunktion $\mathbf{u}_\nu(\bar{x}_4)$ dargestellt. Die periodische Modulationsfunktion $\mathbf{u}_\nu(\bar{x}_4)$ wird im Allgemeinen nach Gleichung (17) in einer Fourierreihe entwickelt. Die Modulationsfunktion $\mathbf{u}_\nu(\bar{x}_4)$ setzt sich vektoriell aus den Anteilen $u_{i,\nu}(\bar{x}_4)$

$$u_{i,\nu}(\bar{x}_4) = \sum_{m=1}^{m_{\max}} u_{i,\nu,m}^s \sin[2\pi m \bar{x}_4] + u_{i,\nu,m}^c \cos[2\pi m \bar{x}_4] \quad (50)$$

der Auslenkung entlang den drei Raumrichtungen zusammen. Die fraktionalen Koordinaten $x_{i,\nu}$ eines Atoms ν in der modulierten Struktur können mit Hilfe dieser Gleichungen wie folgt ausgedrückt werden:

$$x_{i,\nu} = \bar{x}_{i,\nu} + \sum_{m=1}^{m_{\max}} u_{i,\nu,m}^s \sin[2\pi m \bar{x}_4] + u_{i,\nu,m}^c \cos[2\pi m \bar{x}_4] \quad (\text{mit } i=1, 2, 3). \quad (51)$$

Bei der Verfeinerung einer modulierten Struktur werden für jedes unabhängige Atom in der Elementarzelle die Fourier-Koeffizienten $u_{i,\nu,m}^s$ und $u_{i,\nu,m}^c$ bestimmt und zusammen mit den Koordinaten $\bar{x}_{i,\nu}$ über die erweiterte Strukturformelgleichung an die gemessenen Intensitäten der Haupt- und Satellitenreflexe angepasst. Die Anzahl der zu verfeinernden Fourier-Koeffizienten wird dabei begrenzt durch die maximale Ordnung m_{\max} der im Beugungsbild detektierten Satellitenreflexe, da die Fourier-Amplituden m -ter Ordnung in der

Modulationsfunktion überwiegend zu den Intensitäten der Satellitenreflexe m -ter Ordnung beitragen.^[14, 15]

Wie bei einer konventionellen Strukturbestimmung einer dreidimensionalen Kristallstruktur müssen in einer höherdimensionalen Struktur die modulierten Atompositionen x_i und damit die periodischen Modulationsfunktionen $\mathbf{u}(\bar{x}_4)$ invariant gegenüber den Symmetrieeoperatoren der höherdimensionalen Überraumgruppe sein. Ein Symmetrieeoperator $\{(\mathbf{R}_{ex}, \mathcal{E}) | (\boldsymbol{\tau}_{ex}, \tau_4)\}$ einer vierdimensionalen Überraumgruppe transformiert die Position \mathbf{x}_ν eines Atoms in der modulierten Struktur nach Gleichung (52):

$$\mathbf{x}'_{\nu'} = \{(\mathbf{R}_{ex}, \mathcal{E}) | (\boldsymbol{\tau}_{ex}, \tau_4)\} \cdot \mathbf{x}_\nu = \bar{\mathbf{x}}'_{\nu'} + \mathbf{R}_{ex} \mathbf{u}_\nu[\mathcal{E}^{-1}(\bar{x}_4 - \tau_4)] \quad (52)$$

mit $\bar{\mathbf{x}}'_{\nu'} = \mathbf{R}_{ex} \cdot \bar{\mathbf{x}}_\nu + \boldsymbol{\tau}_{ex}$.^[14] Durch die Symmetrieeoperatoren der Überraumgruppe werden die Strukturparameter symmetrieäquivalenter Atome in der modulierten Struktur nach Gleichung (52) miteinander verknüpft. Die Symmetrieverknüpfungen der Koordinaten $\bar{x}_{i,\nu}$ ($i = 1, 2, 3$) in der modulierten Struktur entsprechen denen der gemittelten Struktur. In die Symmetriekopplungen der Modulationsparameter geht neben der dreidimensionalen Punktgruppensymmetrie \mathbf{R}_{ex} die Symmetrie entlang der internen Dimension \mathbf{e}_4 ein. Da die Modulationsfunktionen zweier symmetrieäquivalenter Atome ν und ν' invariant gegenüber den Symmetrieelementen der Überraumgruppe sein müssen, ergibt sich die folgende Symmetrieverknüpfung zwischen der Modulationsfunktion $\mathbf{u}_\nu(\bar{x}_4)$ der Lage ν und der Modulationsfunktion $\mathbf{u}'_{\nu'}(\bar{x}_4)$ einer äquivalenten Lage ν' :

$$\mathbf{u}'_{\nu'}(\bar{x}_4) = \mathbf{R}_{ex} \mathbf{u}_\nu[\mathcal{E}^{-1}(\bar{x}_4 - \tau_4)] = \mathbf{u}_\nu(\bar{x}_4). \quad (53)$$

Für die einzelnen Summationsglieder $u'_{i,v',m}(\bar{x}_4)$ der Modulationsfunktion $\mathbf{u}'_{v'}(\bar{x}_4)$ muss daher gelten:

$$u'_{i,v',m}(\bar{x}_4) = \mathbf{R}_{ex} u_{i,v',m}[\mathcal{E}^{-1}(\bar{x}_4 - \tau_4)] \stackrel{!}{=} u_{i,v',m}(\bar{x}_4). \quad (54)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung können unter Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften der Sinus- und Cosinus-Funktion die Symmetriekopplungen der Fourier-Koeffizienten $u_{i,m}^s$ und $u_{i,m}^c$ von symmetrieäquivalenten Atomen für jedes der erzeugenden Symmetrieelemente der vierdimensionalen Überraumgruppe $C2/m(0, \beta, \frac{1}{2})$ ermittelt werden.

Im Folgenden sollen die Symmetrieverknüpfungen, die durch die Zentrierung $\{(1,1)|(0,0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})\}$ und die Spiegelebene $\{(m,\bar{1})|(0,0,0,0)\}$ entstehen, exemplarisch hergeleitet werden.

Die Zentrierung der a_3, a_4 -Ebene, die durch den rationalen Anteil des q -Vektors erzeugt wird, kann in ihrer (3+1)-reduziblen Matrix-Spalte-Darstellung wie folgt geschrieben werden:

$$\{(1,1)|(0,0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})\} = \left\{ \left(\begin{array}{cccc|c} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \frac{1}{2} \end{array} \right) \right\}. \quad (55)$$

Die Punktgruppentransformation $(\mathbf{R}_{ex}, \mathcal{E})$ für Zentrierungen im vierdimensionalen Überraum entspricht der vierdimensionalen Einheitsmatrix. Da τ_4 gleich $\frac{1}{2}$ ist, muss für die Modulationswelle des symmetrieäquivalenten Atoms v' nach Gleichung (53) gelten:

$$\mathbf{u}'_{v'}(\bar{x}_4) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{u}_v[(\bar{x}_4 - \frac{1}{2})] \stackrel{!}{=} \mathbf{u}_v(\bar{x}_4). \quad (56)$$

Die Komponenten $u'_{i,v',m=1}(\bar{x}_4)$ der Modulationsfunktion $\mathbf{u}'_{v'}(\bar{x}_4)$ der symmetrieäquivalenten Atomlage v' werden dadurch für den harmonischen Grundterm der Modulationswelle

($|m|=1$) in allen drei Raumrichtungen durch die Zentrierungsoperation $\{(1,1)|(0,0,1/2,1/2)\}$ mit den Komponenten $u_{i,\nu,m=1}(\bar{x}_4)$ der ursprünglichen Lage ν verknüpft nach:

$$\begin{aligned} u'_{i,\nu',1}(\bar{x}_4) &= u_{i,\nu',1}^s \sin[2\pi(\bar{x}_4 - 1/2)] + u_{i,\nu',1}^c \cos[2\pi(\bar{x}_4 - 1/2)] \\ &\stackrel{!}{=} u_{i,\nu,1}^s \sin[2\pi\bar{x}_4] + u_{i,\nu,1}^c \cos[2\pi\bar{x}_4] = u_{i,\nu,1}(\bar{x}_4) \quad (\text{mit } i=1, 2, 3). \end{aligned} \quad (57)$$

Aufgrund der Ursprungssymmetrie der Sinus-Funktion und der Achsensymmetrie der Cosinus-Funktion gelten die beiden Beziehungen $\sin[2\pi(\bar{x}_4 - 1/2)] = -\sin[2\pi\bar{x}_4]$ und $\cos[2\pi(\bar{x}_4 - 1/2)] = -\cos[2\pi\bar{x}_4]$. Durch Substitution in Gleichung (57) ergibt sich damit:

$$\begin{aligned} u'_{i,\nu',1}(\bar{x}_4) &= -u_{i,\nu',1}^s \sin[2\pi\bar{x}_4] - u_{i,\nu',1}^c \cos[2\pi\bar{x}_4] \\ &\stackrel{!}{=} u_{i,\nu,1}^s \sin[2\pi\bar{x}_4] + u_{i,\nu,1}^c \cos[2\pi\bar{x}_4]. \end{aligned} \quad (58)$$

Durch die Zentrierungsoperation $\{(1,1)|(0,0,1/2,1/2)\}$ werden die Modulationsamplituden $u_{i,\nu',1}^s$ und $u_{i,\nu',1}^c$ einer symmetrieäquivalenten Lage ν' in dem harmonischen Glied ($|m|=1$) der Fourier-Reihe mit denen der ursprünglichen Lage ν verknüpft zu $u_{i,\nu',1}^s = -u_{i,\nu,1}^s$ und $u_{i,\nu',1}^c = -u_{i,\nu,1}^c$. Wird ein Atom ν , das in der gemittelten Struktur auf der Position $\bar{\mathbf{r}} = (\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3)$ liegt, in der modulierten Struktur durch die Modulationsfunktion $\mathbf{u}_\nu(\bar{x}_4)$ dargestellt, so wird durch die Zentrierungsoperation $\{(1,1)|(0,0,1/2,1/2)\}$ die Phase der Modulationswelle für das symmetrieäquivalente Atom ν' bei $\bar{\mathbf{r}}' = (\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3 + 1/2)$ um π entlang \mathbf{e}_4 verschoben, d. h. $\mathbf{u}_{\nu'}(\bar{x}_4) = \mathbf{u}_\nu(\bar{x}_4 + 1/2)$. Atome, die über diese Zentrierungsoperation verknüpft sind, sind in der modulierten Struktur also antiphasig zu einander ausgelenkt. Hingegen erfahren die Modulationswellen der über die C-Zentrierung $\{(1,1)|(1/2,1/2,0,0)\}$ verknüpften Atomlagen keine Phasenverschiebung, da τ_4 für diese Symmetrieoperation den Wert Null hat.

Die höheren Glieder der Fourier-Reihe mit $|m|>1$ geben die Abweichung von dem harmonischen Verlauf der Modulationswelle wieder. Sie sind daher ein Maß für die Anharmonizität der Modulationswelle. Je mehr Glieder höherer Ordnung m in der Fourier-Reihe berücksichtigt werden müssen, desto anharmonischer verläuft die Modulationsfunktion

entlang \mathbf{e}_4 . In dem Beugungsbild von **1** konnten Satellitenreflexe bis zur Ordnung $|m| = 3$ detektiert werden. Daher müssen bei der Beschreibung der Modulationsfunktionen durch Fourier-Reihen Glieder bis zur Ordnung $|m| = 3$ berücksichtigt werden.

Für die Glieder mit $|m| = 2$ muss nach Gleichung (54) Folgendes gelten:

$$\begin{aligned} u'_{i,v',2}(\bar{x}_4) &= u_{i,v',2}^s \sin[4\pi(\bar{x}_4 - \frac{1}{2})] + u_{i,v',2}^c \cos[4\pi(\bar{x}_4 - \frac{1}{2})] \\ &\stackrel{!}{=} u_{i,v,2}^s \sin[4\pi\bar{x}_4] + u_{i,v,2}^c \cos[4\pi\bar{x}_4]. \end{aligned} \quad (59)$$

Da $\sin[4\pi(\bar{x}_4 - \frac{1}{2})] = \sin[4\pi\bar{x}_4]$ und $\cos[4\pi(\bar{x}_4 - \frac{1}{2})] = \cos[4\pi\bar{x}_4]$ ist, ergibt sich:

$$\begin{aligned} u'_{i,v',2}(\bar{x}_4) &= u_{i,v',2}^s \sin[4\pi\bar{x}_4] + u_{i,v',2}^c \cos[4\pi\bar{x}_4] \\ &\stackrel{!}{=} u_{i,v,2}^s \sin[4\pi\bar{x}_4] + u_{i,v,2}^c \cos[4\pi\bar{x}_4]. \end{aligned} \quad (60)$$

Die Fourier-Koeffizienten für die Glieder zweiter Ordnung sind durch die Zentrierung in der a_3, a_4 -Ebene gekoppelt zu $u_{i,v',2}^s = u_{i,v,2}^s$ und $u_{i,v',2}^c = u_{i,v,2}^c$. Diese Beziehungen würden aufgrund der Symmetrieeigenschaften von Sinus- und Cosinus-Funktion prinzipiell für alle Glieder mit gerader Ordnung $m = 2n$ ($n = 1, 2, \dots$) gelten. Ganz analog kann gezeigt werden, dass für die Fourier-Koeffizienten in den Gliedern dritter Ordnung (bzw. höherer Ordnungen mit $m = 2n + 1$ ($n = 0, 1, 2, \dots$)) wiederum die gleichen Symmetrieverknüpfungen gelten wie für die Glieder erster Ordnung, nämlich $u_{i,v',3}^s = -u_{i,v,3}^s$ und $u_{i,v',3}^c = -u_{i,v,3}^c$.

Die Symmetriekopplungen für die Zentrierungsoperation $\{(1, 1) | (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})\}$ sind identisch mit denen für die Zentrierung in der a_3, a_4 -Ebene, da auch hier die skalare Größe τ_4 für die Translation entlang \mathbf{e}_4 den Wert $\frac{1}{2}$ besitzt.

Die erweiterte Spiegelebene senkrecht zur b -Achse hat die folgende (3+1)-reduzible Darstellung:

$$\{(m, \bar{1}) | (0, 0, 0, 0)\} = \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \middle| \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right\}. \quad (61)$$

Für die Modulationsfunktionen zweier über die Spiegelebene verknüpfter Atomlagen muss nach Gleichung (53) gelten:

$$\mathbf{u}'_{\nu'}(\bar{x}_4) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{u}_{\nu} [(-1)(\bar{x}_4)] \stackrel{!}{=} \mathbf{u}_{\nu}(\bar{x}_4). \quad (62)$$

Die Fourier-Koeffizienten $u_{x,\nu',1}^s$ und $u_{x,\nu',1}^c$ sind in x -Richtung damit für das harmonische Glied der Fourier-Reihe gekoppelt zu:

$$\begin{aligned} u'_{x,\nu',1}(\bar{x}_4) &= u_{x,\nu',1}^s \sin[2\pi(-\bar{x}_4)] + u_{x,\nu',1}^c \cos[2\pi(-\bar{x}_4)] \\ &\stackrel{!}{=} u_{x,\nu,1}^s \sin[2\pi\bar{x}_4] + u_{x,\nu,1}^c \cos[2\pi\bar{x}_4]. \end{aligned} \quad (63)$$

Da die Sinus-Funktion ursprungssymmetrisch und die Cosinus-Funktion achsensymmetrisch ist, gilt:

$$\sin[2\pi(-\bar{x}_4)] = -\sin[2\pi\bar{x}_4] \quad \text{und} \quad \cos[2\pi(-\bar{x}_4)] = \cos[2\pi\bar{x}_4]. \quad (64)$$

Die obige Gleichung (63) kann damit umgeformt werden zu:

$$\begin{aligned} u'_{x,\nu',1}(\bar{x}_4) &= -u_{x,\nu',1}^s \sin[2\pi\bar{x}_4] + u_{x,\nu',1}^c \cos[2\pi\bar{x}_4] \\ &\stackrel{!}{=} u_{x,\nu,1}^s \sin[2\pi\bar{x}_4] + u_{x,\nu,1}^c \cos[2\pi\bar{x}_4]. \end{aligned} \quad (65)$$

Aus Gleichung (65) folgt, dass die Fourier-Koeffizienten $u_{x,\nu',1}^s$ und $u_{x,\nu',1}^c$ zweier über die Spiegelebene symmetrieverknüpfter Atome gekoppelt sind mit $u_{x,\nu',1}^s = -u_{x,\nu,1}^s$ und $u_{x,\nu',1}^c = u_{x,\nu,1}^c$. Ganz analog gilt für die Koeffizienten in z -Richtung $u_{z,\nu',1}^s = -u_{z,\nu,1}^s$ und $u_{z,\nu',1}^c = u_{z,\nu,1}^c$.

In y -Richtung ergeben sich nach Gleichung (62) für die Fourier-Koeffizienten des harmonischen Gliedes die folgende Symmetrieverknüpfung:

$$\begin{aligned} u'_{y,\nu',1}(\bar{x}_4) &= (-u_{y,\nu',1}^s) \sin[2\pi(-\bar{x}_4)] + (-u_{y,\nu',1}^c) \cos[2\pi(-\bar{x}_4)] \\ &= u_{y,\nu',1}^s \sin[2\pi \bar{x}_4] - u_{y,\nu',1}^c \cos[2\pi \bar{x}_4] \\ &\stackrel{!}{=} u_{y,\nu}^s \sin[2\pi \bar{x}_4] + u_{y,\nu}^c \cos[2\pi \bar{x}_4]. \end{aligned} \quad (66)$$

Hieraus resultieren für die Modulationsamplituden in y -Richtung die Parameterkopplungen $u_{y,\nu',1}^s = u_{y,\nu,1}^s$ und $u_{y,\nu',1}^c = -u_{y,\nu,1}^c$. Die hergeleiteten Symmetriekopplungen für die Fourier-Koeffizienten der Modulationsfunktionen von Atomen, die über die Spiegelebene symmetrieverknüpft sind, gelten für die Glieder aller Ordnungen m , da τ_4 gleich Null ist und daher mit der Spiegelung keine intrinsische Translation entlang \mathbf{e}_4 verbunden ist.

In Tabelle 2 sind die Symmetrieverknüpfungen der Koordinaten und der Fourier-Koeffizienten für alle erzeugenden Symmetrieelemente der Überraumgruppe $C2/m(0, \beta, \frac{1}{2})00$ zusammengefasst.

Tabelle 2: Symmetrieverknüpfungen für die Koordinaten und die Modulationsparameter symmetrieäquivalenter Atomlagen in der (3+1)-dimensionalen Überraumgruppe $C2/m(0, \beta, 1/2)00$.

<i>Symmetrieeoperator</i>	<i>Symmetrieverknüpfungen für die Koordinaten</i>	<i>Symmetrieverknüpfungen für die Modulationsparameter</i>
$\{(1, 1) (n_1, n_2, n_3, n_4)\}$	x_1, x_2, x_3, x_4	$u_{x,m}^s, u_{y,m}^s, u_{z,m}^s, u_{x,m}^c, u_{y,m}^c, u_{z,m}^c$ für alle m
$\{(1, 1) (1/2, 1/2, 0, 0)\}$	$x_1 + 1/2, x_2 + 1/2, x_3, x_4$	$u_{x,m}^s, u_{y,m}^s, u_{z,m}^s, u_{x,m}^c, u_{y,m}^c, u_{z,m}^c$ für alle m
$\{(1, 1) (0, 0, 1/2, 1/2)\}$	$x_1, x_2, x_3 + 1/2, x_4 + 1/2$	$-u_{x,m}^s, -u_{y,m}^s, -u_{z,m}^s, -u_{x,m}^c, -u_{y,m}^c, -u_{z,m}^c$ für $m = 2n + 1$ $u_{x,m}^s, u_{y,m}^s, u_{z,m}^s, u_{x,m}^c, u_{y,m}^c, u_{z,m}^c$ für $m = 2n$
$\{(1, 1) (1/2, 1/2, 1/2, 1/2)\}$	$x_1 + 1/2, x_2 + 1/2, x_3 + 1/2, x_4 + 1/2$	$-u_{x,m}^s, -u_{y,m}^s, -u_{z,m}^s, -u_{x,m}^c, -u_{y,m}^c, -u_{z,m}^c$ für $m = 2n + 1$ $u_{x,m}^s, u_{y,m}^s, u_{z,m}^s, u_{x,m}^c, u_{y,m}^c, u_{z,m}^c$ für $m = 2n$
$\{(2, 1) (0, 0, 0, 0)\}$	$-x_1, x_2, -x_3, x_4$	$-u_{x,m}^s, u_{y,m}^s, -u_{z,m}^s, -u_{x,m}^c, u_{y,m}^c, -u_{z,m}^c$ für alle m
$\{(m, \bar{1}) (0, 0, 0, 0)\}$	$x_1, -x_2, x_3, -x_4$	$-u_{x,m}^s, u_{y,m}^s, -u_{z,m}^s, u_{x,m}^c, -u_{y,m}^c, u_{z,m}^c$ für alle m
$\{(i, \bar{1}) (0, 0, 0, 0)\}$	$-x_1, -x_2, -x_3, -x_4$	$u_{x,m}^s, u_{y,m}^s, u_{z,m}^s, -u_{x,m}^c, -u_{y,m}^c, -u_{z,m}^c$ für alle m

Befindet sich ein Atom in der gemittelten Struktur auf einer speziellen Lage, so wird dieses Atom durch die entsprechende Symmetrieoperation auf sich selbst abgebildet. In der (3+1)-dimensionalen Beschreibung der modulierten Struktur sind spezielle Positionen dadurch charakterisiert, dass die nach Gleichung (52) transformierten Strukturparameter mit den ursprünglichen Strukturparametern identisch sein müssen. Dies bedeutet, dass ein bänderförmiges Atom in der vierdimensionalen Struktur invariant unter der Punktgruppensymmetrie $(\mathbf{R}_{ex}, \varepsilon)$ der speziellen Lage sein muss. Die Modulationsfunktion des entsprechenden, speziell liegenden Atoms erfährt deshalb durch die Punktgruppensymmetrie $(\mathbf{R}_{ex}, \varepsilon)$ Symmetrierestriktionen, so dass nicht mehr alle Fourier-Koeffizienten der Modulationsfunktion verfeinert werden dürfen. Die Symmetrierestriktionen durch die spezielle Lage von Atomen reduzieren somit die Zahl der für die Strukturbeschreibung benötigten Parameter.

Die Situation ist vergleichbar mit der Auswahl der Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors für ein Atom auf einer speziellen Lage in einer dreidimensionalen Kristallstruktur.^[2] Die Symmetrie der Gesamtstruktur spielt dabei keine Rolle, nur die Punktgruppensymmetrie der Atomlage ist verantwortlich für die Symmetrierestriktionen der Koeffizienten des Tensors der anisotropen Atomauslenkung.^[179]

In der gemittelten Struktur von **1** befinden sich das *trans*-[Rh(OH)(H₂O)(NH₃)₄]²⁺-Kation und das Perchloration mit ihren geometrischen Schwerpunkten auf speziellen Lagen. Das Chloratom Cl1 und die Sauerstoffatome O1, O2 und O3 liegen auf Spiegelebenen (Wyckoff-Notation: 4i). Da die Modulationsfunktionen dieser Atome invariant unter der Punktgruppensymmetrie $(m, \bar{1})$ der erweiterten Spiegelebene sein müssen, sind die Fourier-Koeffizienten $u_{x,v,m}^s$, $u_{z,v,m}^s$ und $u_{y,v,m}^c$ gleich Null. Diese Symmetrierestriktionen sind aus den Symmetrieverknüpfungen für die Spiegelebene leicht ersichtlich (s. Tabelle 2). Denn für Atome auf der erweiterten Spiegelebene muss nun gelten:

$$u_{x,v',m}^s \equiv u_{x,v,m}^s \stackrel{!}{=} -u_{x,v,m}^s = 0, \quad u_{y,v',m}^s \equiv u_{y,v,m}^s = u_{y,v,m}^s, \quad u_{z,v',m}^s \equiv u_{z,v,m}^s \stackrel{!}{=} -u_{z,v,m}^s = 0, \quad (67)$$

$$u_{x,v',m}^c \equiv u_{x,v,m}^c = u_{x,v,m}^c, \quad u_{y,v',m}^c \equiv u_{y,v,m}^c \stackrel{!}{=} -u_{y,v,m}^c = 0 \quad \text{und} \quad u_{z,v',m}^c \equiv u_{z,v,m}^c = u_{z,v,m}^c.$$

Das Rhodiumatom Rh1 befindet sich auf der 2/m-Lage im Ursprung (Wyckoff-Notation: 2a). Die Modulationsfunktion des Rhodiumatoms auf der 2/m-Lage muss gleichzeitig die

Symmetrierestriktionen erfüllen, die durch die erweiterte Spiegelebene und die erweiterte zweizählige Drehachse erzeugt werden. Daher können in der Modulationsfunktion des Rhodiumatoms Rh1 ausschließlich die Fourier-Koeffizienten $u_{y,\nu,m}^s$ frei verfeinert werden. Alle übrigen Modulationsamplituden für Rh1 müssen symmetriebedingt gleich Null sein.

Das Sauerstoffatom O4 und das Stickstoffatom N1 befinden sich in allgemeinen Lagen, wodurch die Fourier-Koeffizienten ihrer Modulationsfunktionen keinen Symmetrierestriktionen unterliegen.

Auch skalare Größen, wie die Besetzungswahrscheinlichkeit p_ν eines Atoms, können in modulierten Strukturen periodisch variieren. Die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Atoms ν in einer modulierten Struktur ist dann gegeben durch Gleichung (68):

$$P_\nu(\bar{\mathbf{r}}, t) = \bar{p}_\nu + p_\nu(\mathbf{q} \cdot \bar{\mathbf{r}} + t) = \bar{p}_\nu + p_\nu(\bar{x}_4). \quad (68)$$

Die skalare Größe \bar{p}_ν entspricht der Besetzungswahrscheinlichkeit der Lage ν in der gemittelten Struktur. Die periodische Modulationsfunktion $p_\nu(\bar{x}_4)$ lässt sich über eine Fourier-Reihe darstellen:

$$p_\nu(\bar{x}_4) = \sum_{m=1}^{m_{\max}} p_{\nu,m}^s \sin[2\pi m \bar{x}_4] + p_{\nu,m}^c \cos[2\pi m \bar{x}_4]. \quad (69)$$

Durch eine (3+1)-dimensionale Symmetrioperation $\{(\mathbf{R}_{ex}, \mathcal{E}) | (\boldsymbol{\tau}_{ex}, \tau_4)\}$ wird die Modulationsfunktion für die Besetzungswahrscheinlichkeit transformiert nach:^[9]

$$p_\nu(\bar{x}_4) = p_\nu[\mathcal{E}^{-1}(\bar{x}_4 - \tau_4)]. \quad (70)$$

Da man in der gemittelten Struktur von **1** zwei alternative Orientierungen für das Perchloration findet, wird in der modulierten Struktur für beide Orientierungen ein molekularer Besetzungsfaktor verfeinert, der periodisch moduliert ist. Beide Splitlagen (*Lage#1* und *Lage#2*) liegen auf der Spiegelebene, so dass nach Gleichung (70) gilt:

$$\begin{aligned}
 p_v(\bar{x}_4) &= p_{v,m}^s \sin[2\pi m \bar{x}_4] + p_{v,m}^c \cos[2\pi m \bar{x}_4] \\
 &\stackrel{!}{=} p_{v,m}^s \sin[2\pi m (-\bar{x}_4)] + p_{v,m}^c \cos[2\pi m (-\bar{x}_4)].
 \end{aligned}
 \tag{71}$$

Wie aus Gleichung (71) hervor geht, müssen die Fourier-Koeffizienten $p_{v,m}^s$ gleich Null sein. In der Modulationsfunktion für den Besetzungsfaktor der Perchlorationen sind nur die Koeffizienten $p_{v,m}^c$ frei verfeinerbar.

3.3.4 Lösung und Verfeinerung der kommensurabel modulierten Tieftemperaturstruktur im (3+1)-dimensionalen Überraum

Die Lösung und Verfeinerung der modulierten Struktur von **1**, so wie die Visualisierungen der Schnitte durch den (3+1)-dimensionalen Patterson- und Fourier-Raum werden mit dem Programmsystem *JANA2000* durchgeführt.^[121] Der Berechnung der Strukturfaktoren werden die Atomformfaktoren der neutralen Atome zugrunde gelegt. Die Anpassung der aus dem Strukturmodell berechneten Strukturfaktoren an die gemessenen Reflexintensitäten erfolgt nach der Methode der Volle-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung auf der Basis von *F*-Werten. Minimiert wird bei der Verfeinerung die Fehlerquadratsumme *P* (s. Anhang B). Die aus den gemessenen Intensitäten abgeleiteten Strukturfaktoren werden bei der Verfeinerung mit Gewichten entsprechend $w = (\sigma^2(F_o))^{-1}$ versehen.

3.3.4.1 Die Strukturlösung im (3+1)-dimensionalen Patterson-Raum

In dem vorangegangenen Kapitel wurde eine detaillierte Analyse des Beugungsbildes von **1** beschrieben. Das Auftreten von intensitätsschwachen Satellitenreflexen neben den Hauptreflexen konnte durch periodische Abweichungen von der dreidimensionalen Translationssymmetrie der fiktiven gemittelten Struktur erklärt werden. Die in [010]-Richtung ungewöhnlich elongierten Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen in der gemittelten Struktur legten nahe, dass eine Modulation der Ortskoordinaten vorliegt. Aus der Metrik und den systematischen Auslöschungen des intensitätsgewichteten reziproken Gitters konnte die (3+1)-dimensionale Überraumgruppe $C2/m(0, \beta, \frac{1}{2})00$ abgeleitet werden. Mit Hilfe der vierdimensionalen Symmetrieoperatoren dieser Überraumgruppe konnten die bei der Verfeinerung erlaubten Fourier-Koeffizienten für die periodischen Modulationsfunktionen bestimmt werden.

Mit Hilfe der Atomparameter und der Modulationsamplituden kann eine hypothetische translationssymmetrische Kristallstruktur im (3+1)-dimensionalen Überraum konstruiert werden, deren Symmetrie durch die Überraumgruppe $C2/m(0, \beta, \frac{1}{2})00$ gegeben ist. In dieser Kristallstruktur sind die Atome als kontinuierliche Bänder dargestellt, deren Verlauf entlang

\bar{x}_4 die Auslenkungen der Atome aus ihren mittleren Lagen beschreiben. Die vierdimensionale Kristallstruktur entspricht einer vierdimensionalen Elektronendichte ρ_s . Da aus dem Beugungsexperiment nur die Streuamplituden zugänglich sind und die Informationen über die Phasenbeziehungen zwischen den vom Kristall gebeugten Streustrahlen verloren gehen, ist es nicht möglich, durch eine Fourier-Transformation mit den gemessenen Streuamplituden die Elektronendichte ρ_s direkt zu rekonstruieren.

Um das Phasenproblem bei einer modulierten Struktur zu lösen, geht man in zwei Schritten vor. Als erstes bestimmt man mit konventionellen Methoden der Strukturlösung die gemittelte Struktur. Dadurch werden Startphasen für die Hauptreflexe festgelegt. Die gemittelte Struktur von **1** konnte mit Hilfe der Patterson-Methode gelöst und in der Raumgruppe $C2/m$ erfolgreich verfeinert werden. Für die Phasenwinkel der Satellitenreflexe müssen zusätzlich zu dem Strukturmodell der gemittelten Struktur sinnvolle Startwerte für die Fourier-Koeffizienten der Modulationsfunktionen ermittelt werden. Sind sinnvolle Startwerte für die Modulationsamplituden gefunden, konvergiert die Verfeinerung zügig, da der Strukturfaktor linear von den Amplituden der Modulationswelle abhängt (s. Kapitel 2.3).

Zur Lösung des Phasenproblems für die Satellitenreflexe wurden in den letzten Jahren sowohl die Patterson-Funktion für eindimensional modulierte Schweratomstrukturen,^[180] als auch die Sayre-Gleichung für die Strukturlösung über die Direkten Methoden^[181] auf den vierdimensionalen Überraum erweitert. Da die Intensitätsverteilung im Beugungsbild von **1** durch die Ordnung der stark streuenden Rhodiumatome dominiert wird, erscheint es lohnend, mit Hilfe der erweiterten Patterson-Funktion den (3+1)-dimensionalen Patterson-Raum zu untersuchen.

Die Patterson-Funktion ist definiert als die Fourier-Transformierte der Strukturfaktorquadrate, die proportional den gemessenen Intensitäten sind.^[2] Sie kann daher als Autokorrelationsfunktion der Elektronendichte verstanden werden:

$$PF(\mathbf{w}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \cdot \rho(\mathbf{r}-\mathbf{w}) dV = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} |F(\mathbf{H})|^2 \exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{w}). \quad (72)$$

Der Vektor \mathbf{w} entspricht einem Abstandsvektor zwischen zwei Atomen im Kristallraum. Da die gemessenen Intensitäten keinerlei Phaseninformationen enthalten, sind über die Patterson-Funktion nur Informationen über interatomare Abstandsvektoren zugänglich. Die Patterson-

Maxima repräsentieren Vektoren zwischen zwei Atomen in der Struktur, wobei die Höhe der Maxima proportional dem Produkt der Ordnungszahlen der beiden Atome ist.

Für eindimensional modulierte Strukturen wurde die Patterson-Funktion von Steurer^[180] 1987 zum ersten Mal auf den vierdimensionalen Überraum erweitert und erfolgreich zur Lösung einer modulierten Struktur angewandt.^[182] Die Patterson-Funktion kann für den (3+1)-dimensionalen Überraum generalisiert werden zu:

$$\begin{aligned}
 PF(\mathbf{w}_S) &= PF(\mathbf{w}, t) = \int_{V_S} \rho(\mathbf{r}, t) \cdot \rho((\mathbf{r}, t) - (\mathbf{w}, t)) dV_S \\
 &= \frac{1}{V_S} \sum_{\mathbf{H}_S} |F(\mathbf{H}_S)|^2 \exp(-2\pi i \mathbf{H}_S \cdot (\mathbf{w}, t)).
 \end{aligned}
 \tag{73}$$

In der (3+1)-dimensionalen Elementarzelle sind die modulierten Atome in Form von kontinuierlich entlang \mathbf{e}_4 verlaufenden Bändern dargestellt. Die (3+1)-dimensionale Patterson-Funktion entspricht der Vektorfunktion zwischen diesen bänderförmigen Atomen und gibt somit die Abstandsverhältnisse in der modulierten Struktur wieder.^[180] Sie ist centrosymmetrisch und kontinuierlich entlang der internen Dimension \mathbf{e}_4 . Daher ist das Patterson-Maximum für einen Abstandsvektor \mathbf{w}_S zwischen zwei bänderförmigen Atomen wiederum kontinuierlich entlang \mathbf{e}_4 und hat die Form eines modulierten Bands.

Aus den charakteristischen Eigenschaften der (3+1)-dimensionalen Patterson-Funktion können die Art der Modulation, sowie die Modulationsamplituden und die Phasendifferenz für die Modulationswellen der beiden Atome des betrachteten Patterson-Maximums abgelesen werden.^[180] Im Falle einer Auslenkungsmodulation kann aus der Variation der Breite des kontinuierlichen Patterson-Maximums die Modulationsamplitude abgeschätzt werden. Der Differenz zwischen der kleinsten und der größten Breite des Patterson-Maximums zweier bänderförmiger Atome ν und ν' entspricht das Doppelte der Summe der Amplituden, also $2(u'_{i,\nu'} + u_{i,\nu})$.^[180] Betrachtet man das Patterson-Maximum von zwei symmetrieäquivalenten Atomen, kann die Amplitude $u_{i,\nu}$ der Modulationsfunktion des Atoms ν folglich direkt als ein Viertel dieser Differenz errechnet werden, da nun gilt: $u'_{i,\nu'} = u_{i,\nu}$. Die Position des absoluten Maximums der kontinuierlichen Patterson-Funktion auf der a_4 -Achse entspricht der Phasendifferenz zwischen den Modulationswellen der beiden Atome. Werden die

Modulationsfunktionen als Fourier-Reihen dargestellt, reicht die Kenntnis der Amplituden völlig zur Beschreibung der Modulation aus.

Um die Konturen eines modulierten Patterson-Maximums besser erfassen zu können, ist es von Vorteil, statt der (3+1)-dimensionalen Patterson-Funktion die entsprechende partielle Patterson-Funktion zu berechnen.^[180] Die Patterson-Synthese wird dabei ausschließlich mit den Satellitenreflexen durchgeführt. Die partielle Patterson-Funktion stellt den Patterson-Raum der so genannten komplementären Struktur dar, die der Differenz zwischen der modulierten und der gemittelten Struktur entspricht. Die partielle Patterson-Funktion, die daher auch Differenz-Patterson-Funktion genannt wird, enthält sowohl Maxima als auch Minima.

Die Interpretation der höherdimensionalen Patterson-Funktion ist somit sinnvoll für die Phasenbestimmung der Satellitenreflexe, wenn sich in der Elementarzelle der gemittelten Struktur ein Schweratom auf einer speziellen Lage befindet und man das Harker-Maximum im (3+1)-dimensionalen Patterson-Raum betrachtet, welches dem Abstandsvektor des Schweratoms zu sich selbst entspricht. Wie im vorangegangenen Kapitel erläutert, ist die Anzahl der verfeinerbaren Fourier-Koeffizienten durch die Punktsymmetrie der speziellen Lage deutlich begrenzt, so dass die Zuordnung der aus dem Patterson-Maximum abgeschätzten Amplitude zu den Fourier-Koeffizienten der Modulationsfunktion eindeutig ist.^[43]

In der gemittelten Struktur von **1** befindet sich das Rhodiumatom Rh1 auf der $2/m$ -Lage im Ursprung (Wyckoff-Notation: $2a$). Wegen der hohen Symmetrie dieser Punktlage sind in der Modulationsfunktion nur die Fourier-Koeffizienten $u_{y,m}^s$ erlaubt. Um einen Startwert für die Amplitude $u_{y,m=1}^s$ der ersten harmonischen Modulationswelle abschätzen zu können, werden mit den Atomparametern der gemittelten Struktur für das Patterson-Maximum mit den Koordinaten $(0, 0, 0)$ Schnitte durch den Patterson-Raum entlang \mathbf{e}_4 berechnet. Die kontinuierlichen Patterson-Maxima zeigen wegen der thermischen Bewegung der Atome im Allgemeinen einen „weicheren“ Verlauf als die eigentliche Modulationsfunktion. Daher wird das Patterson-Maximum über eine geschärfte Patterson-Synthese mit normalisierten Strukturparametern berechnet. Die normalisierten Strukturparametern beziehen sich auf punktförmige Atome ohne thermische Bewegung, wodurch die Streukraft des Atoms nicht mehr mit zunehmendem Beugungswinkel abnimmt, sondern konstant bleibt.^[2] Bei der

Berechnung der normalisierten Strukturformfaktoren wird dem Rhodiumatom Rh1 ein isotroper Auslenkungsparameter von $0,020 \text{ \AA}^2$ zugeordnet.

In der Abbildung 17 sind Schnitte entlang der internen Dimension durch den vierdimensionalen Patterson-Raum im Bereich des Harker-Maximums für die symmetrieäquivalenten Rhodiuumlagen gezeigt. Aus der Abbildung geht deutlich hervor, dass die größte Auslenkung des Atoms Rh1 aus seiner mittleren Lage in x_2 -Richtung erfolgt.

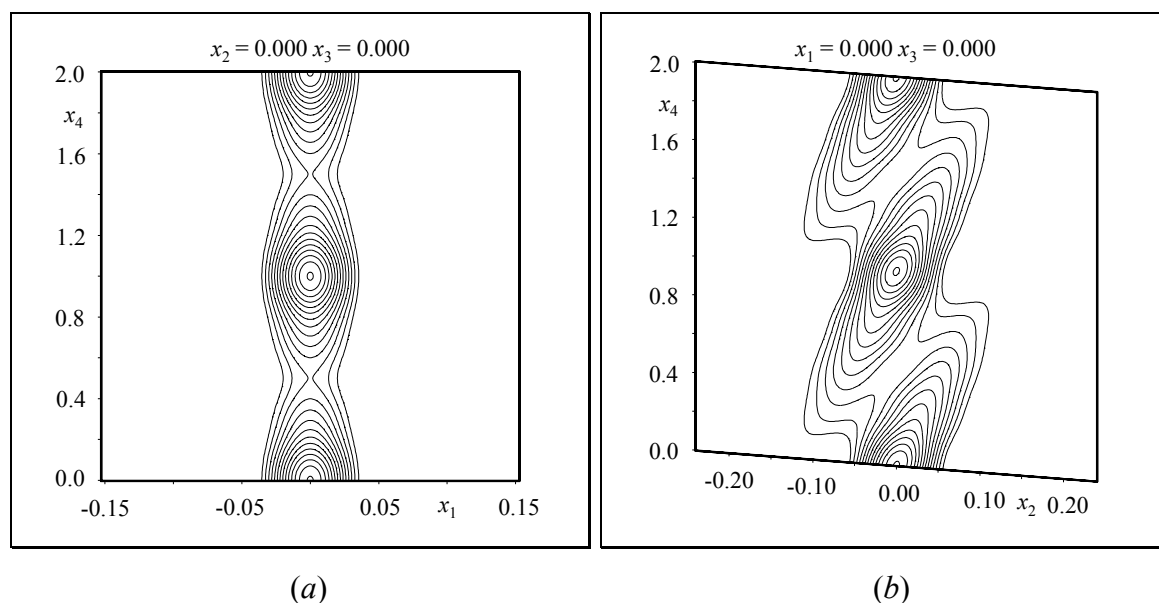


Abbildung 17: Ausschnitte aus dem vierdimensionalen Patterson-Raum um das Harker-Maximum im Ursprung: x_1, x_4 -Schnitt (a) und x_2, x_4 -Schnitt (b); (berechnet über eine geschärfte Patterson-Synthese mit F_o^2 -Werten, Schrittweite der Konturlinien $2 \cdot 10^4 \text{ e}^2/\text{\AA}^6$). Die durchgezeichneten Konturlinien geben Höhenlinien mit positiven Werten für die Funktion $PF(\mathbf{w}_s)$ an.

Abbildung 18 zeigt den entsprechenden x_2, x_4 -Schnitt aus der partiellen Patterson-Synthese. In diesem x_2, x_4 -Schnitt durch den Patterson-Raum spiegelt sich eindrucksvoll der anharmonische Verlauf der Modulationswelle wider. Die Differenz zwischen der größten und der kleinsten Breite des Maximums beträgt entlang x_2 $0,149$. Damit ergibt sich für den Betrag des Fourier-Koeffizienten u_y^s ein Wert von $0,037$. Da für das Rhodiumatom nur ein Koeffizient pro harmonische Modulationswelle erlaubt ist, kann das Vorzeichen für die Amplitude willkürlich gewählt werden. Die Fourier-Koeffizienten $u_{x,m}^s$, $u_{z,m}^s$ und $u_{i,m}^c$ müssen aus Symmetriegründen gleich Null sein (s. Kapitel 3.3.3.2). Im Ursprung des Patterson-Raumes überlagern sich die Maxima der Abstandsvektoren aller kristallographisch

unabhängigen Atome zu sich selbst. Die leichte Schwankung in der Breite des Ursprungsmaximums in den Richtungen x_1 (s. Abbildung 17a) und x_3 ist darauf zurückzuführen, dass die Modulationsfunktionen der übrigen Atome Beiträge in diesen Richtungen enthalten.

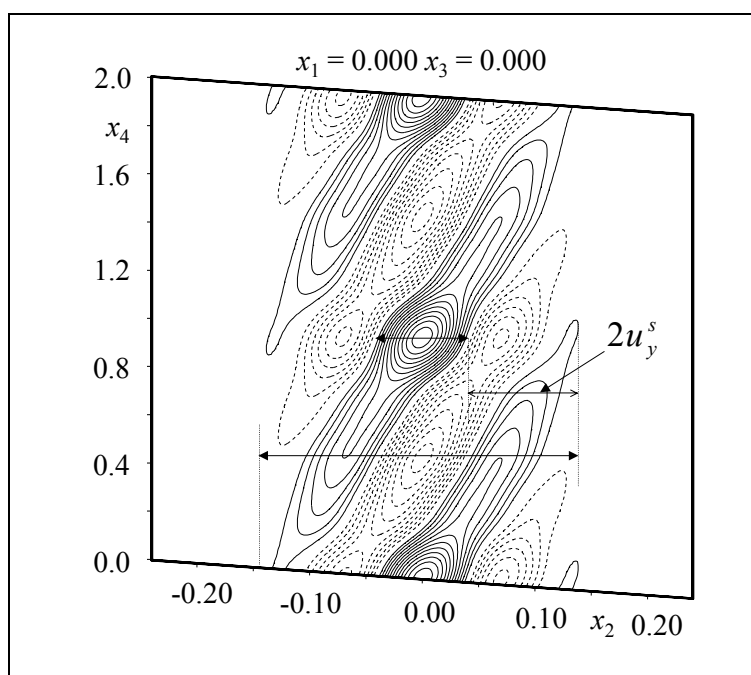


Abbildung 18: x_2, x_4 -Schnitt durch den vierdimensionalen Patterson-Raum um das Harker-Maximum im Ursprung (berechnet über eine partielle Patterson-Synthese mit $(F_o^2 - F_c^2)$ -Werten; Schrittweite der Konturlinien $1 \cdot 10^4 \text{ e}^2/\text{\AA}^6$). Die durchgezeichneten Konturlinien repräsentieren Höhenlinien mit positiven Werten für die Funktion $PF(\mathbf{w}_s)$, die gestrichelten Höhenlinien kennzeichnen die Bereiche mit negativen Werten. Die Amplitude u_y^s der harmonischen Modulationswelle kann direkt als ein Viertel der Differenz zwischen der größten und der kleinsten Breite des Maximums berechnet werden.

Abbildung 19 zeigt Schnitte durch das Harker-Maximum bei $(0, 0, 0)$ parallel zur x_2, x_3 -Ebene für einige Werte von t . Wie von Steurer 1987 gezeigt wurde, kann aus dem Verlauf des Harker-Maximums in Abhängigkeit von t die Art der Modulation der entsprechenden Atomlage erkannt werden.^[180] Das bedeutet, dass man mit Hilfe des Modells für die gemittelte Struktur und des vierdimensional indizierten Datensatzes schon erste Aussagen über den Verlauf der Modulationswelle treffen kann. Diese Tatsache ist dann von großem Nutzen bei der Strukturlösung von modulierten Schweratomstrukturen, wenn aus der

gemittelten Struktur nicht eindeutig hervorgeht, ob eine Auslenkungs- oder Dichtemodulation für eine Atomlage vorliegt.^[182]

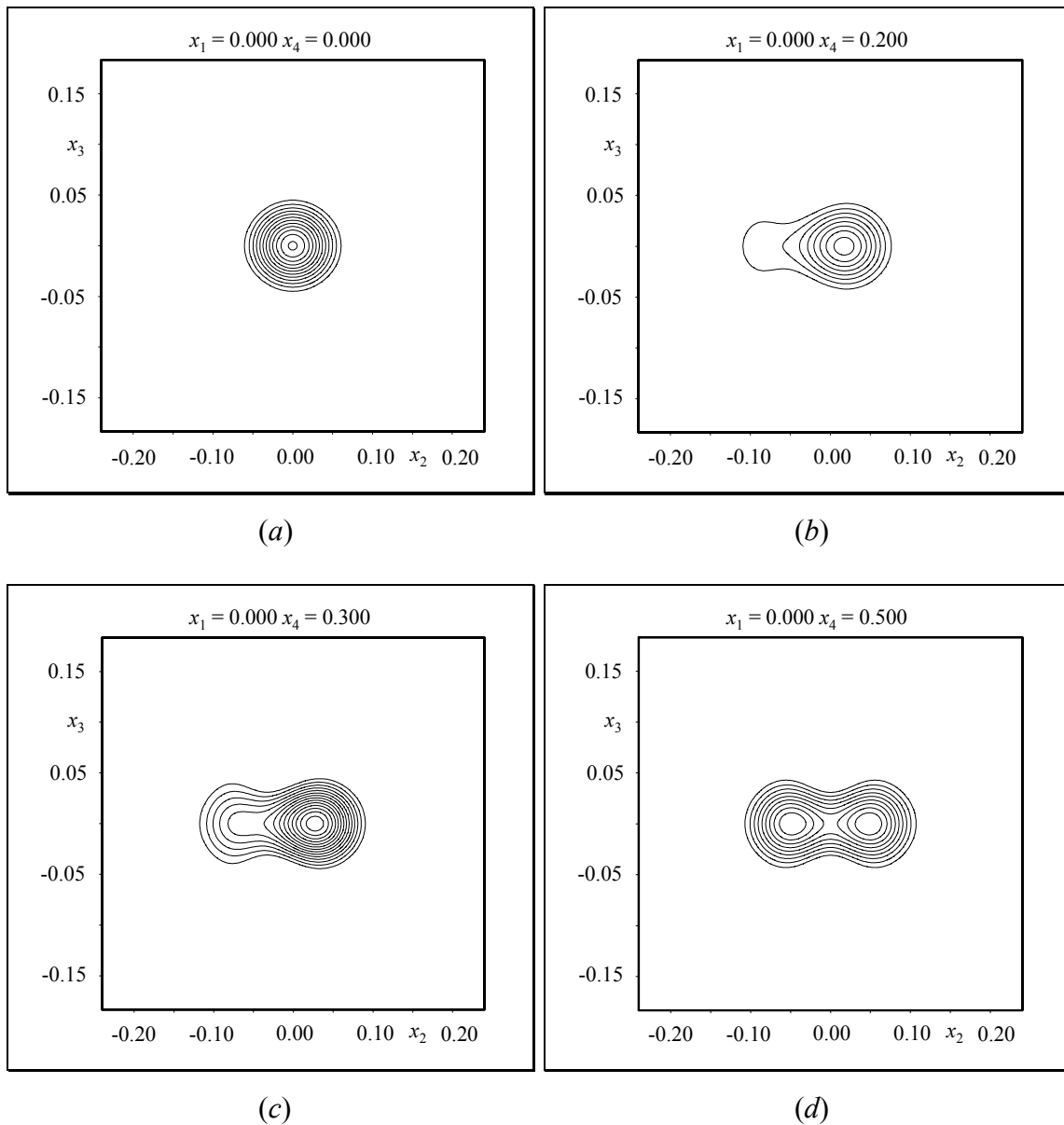


Abbildung 19: Verlauf des Ursprungsmaximums in Abhängigkeit von t : $t=0$ (a), $t=0,2$ (b), $t=0,3$ (c), $t=1/2$ (d) (berechnet über eine geschärfte Patterson-Synthese mit F_o^2 -Werten, Schrittweite der Konturlinien $1 \cdot 10^4 \text{ e}^2/\text{\AA}^6$). Typisch für eine Auslenkungsmodulation ist das Aufspalten des Maximums zu einem Doppelmaximum bei $t=1/2$.^[180]

In Abbildung 19 erkennt man den für eine Auslenkungsmodulation typischen Verlauf,^[180] in dem sich das Maximum mit zunehmendem Wert für t aufspaltet und bei $t=1/2$ in ein Doppelmaximum übergeht. Aus Symmetriegründen läuft das Maximum anschließend für die

Werte $\frac{1}{2} < t < 1$ wieder zu einem Einfachmaximum zusammen. Läge eine Modulation der Besetzungswahrscheinlichkeit vor, würde man keine Aufspaltung des Patterson-Maximums beobachten.

Aus der Lage der beiden Einzelmaxima des Doppelpeaks bei $t = \frac{1}{2}$ entlang der x_2 -Richtung (s. Abbildung 19d) können die Koordinaten der beiden Splitlagen des Rhodiums in der gemittelten Struktur abgelesen werden (s. Kapitel 3.3.2).

3.3.4.2 Die Verfeinerung der Modulationsparameter

Als Startmodell für die Verfeinerung der Modulationsparameter dient die gemittelte Struktur. Das *trans*-Tetraamminaquahydroxorhodium(III)-Kation befindet sich im Ursprung, die beiden Splitlagen des Perchlorations liegt auf einer Spiegelebene. Die Anpassung dieses Startmodells an die Hauptreflexe mit dem Programm *JANA2000* konvergiert bei Gütewerten von $R = 6,02\%$ und $R_w = 7,61\%$. Mit dem über die Patterson-Methode bestimmten Fourier-Koeffizient u_y^s wird dieses Modell um eine erste harmonische Modulationswelle für das Rhodiumatom erweitert. Die beiden Orientierungen des Perchloratanions werden anfangs über ein Splitlagenmodell mit statistischen Besetzungswahrscheinlichkeiten berücksichtigt. Eine einzige Orientierung reicht für die Beschreibung der Auslenkungsmodulation des Perchlorations nicht aus. Der Abstand zwischen zwei äquivalenten Sauerstoffpositionen im Perchloration beträgt etwa $2,4 \text{ \AA}$, damit die beiden Orientierungen in einander überführt werden. Die Modulationsamplitude eines Sauerstoffatoms müsste daher etwa $1,2 \text{ \AA}$ sein. Mit dem Überraumansatz für die Beschreibung über periodische Modulationsfunktionen können aber nur Modulationen mit kleinen Auslenkungen ($|\mathbf{u}| \leq 1 \text{ \AA}$) zuverlässig beschrieben werden.^[10, 11, 15] Dieses Problem kann allgemein mittels zweier Splitlagen gelöst werden, deren Modulation durch eine Kombination von Auslenkungs- und Besetzungsmodulation erfasst wird. Ein Beispiel hierfür ist die von *Yamamoto* untersuchte Modulation der Nitritgruppe in der inkommensurabel modulierten Struktur von Natriumnitrit bei $435,7 \text{ K}$.^[183] Im Zuge der Verfeinerung werden die molekularen Besetzungsfaktoren der beiden Splitlagen durch periodische Modulationsfunktionen ersetzt. Anschließend wird für jede Splitlage eine Auslenkungsmodulation eingeführt. Dadurch wird die vorgetäuschte statistische Fehlordnung der Tetraeder zu Gunsten einer periodisch modulierten Ordnung aufgelöst.

Ebenso werden auch alle Modulationsparameter, die die Auslenkung des Perchlorations beschreiben, als molekulare Variablen definiert. Die Einführung von molekularen Modulationsfunktionen zur Beschreibung displaziver Modulationswellen eines molekularen oder komplexionischen Bausteins in einer modulierten Struktur ist dann gerechtfertigt, wenn die atomaren Modulationsfunktionen weniger die unabhängigen Auslenkungen einzelner Atome, sondern die Modulation des gesamten Moleküls oder Ions repräsentieren. Diese

Behandlung der Modulation ist dem **TLS**-Formalismus zur Beschreibung der thermischen Bewegung starrer Moleküle sehr ähnlich.^[2, 184]

Ein mathematischer Ausdruck für die molekulare Auslenkungsmodulation einer starren Atomgruppe μ wurde von *Petricek, Coppens* und *Becker* entwickelt.^[117, 118] Die molekulare Modulationsfunktion $\mathbf{u}_\mu(\bar{x}_4)$ setzt sich demnach additiv zusammen aus den Beiträgen der Modulation zur Translation und zur Rotation der starren Gruppe:

$$\mathbf{u}_\mu(\bar{x}_4) = \mathbf{u}_\mu^{Trans}(\bar{x}_4) + \mathbf{u}_\mu^{Rot}(\bar{x}_4) \times (\bar{\mathbf{r}}_\mu - \bar{\mathbf{r}}_{PR,\mu}). \quad (74)$$

Der Vektor $\bar{\mathbf{r}}_\mu$ ist der Ortsvektor des Referenzpunktes und entspricht in der Regel dem Ortsvektor des Atoms auf dem geometrischen Schwerpunkt der starren Gruppe μ . Der Vektor $\bar{\mathbf{r}}_{PR,\mu}$ beschreibt den gemeinsamen Phasenreferenzpunkt der Modulationswellen aller Atome der starren Gruppe μ . Die beiden Vektorfunktionen $\mathbf{u}_\mu^{Trans}(\bar{x}_4)$ und $\mathbf{u}_\mu^{Rot}(\bar{x}_4)$ sind periodische Funktionen und werden als Fourier-Reihen dargestellt:

$$\mathbf{u}_\mu^{Trans}(\bar{x}_4) = \sum_{m=1}^{m_{\max}} \mathbf{u}_{\mu,m}^{s,Trans} \sin[2\pi m \mathbf{q} \cdot (\bar{\mathbf{r}}_{PR,\mu} + \mathbf{n})] + \sum_{m=1}^{m_{\max}} \mathbf{u}_{\mu,m}^{c,Trans} \cos[2\pi m \mathbf{q} \cdot (\bar{\mathbf{r}}_{PR,\mu} + \mathbf{n})] \quad (75)$$

$$\mathbf{u}_\mu^{Rot}(\bar{x}_4) = \sum_{m=1}^{m_{\max}} \mathbf{u}_{\mu,m}^{s,Rot} \sin[2\pi m \mathbf{q} \cdot (\bar{\mathbf{r}}_{PR,\mu} + \mathbf{n})] + \sum_{m=1}^{m_{\max}} \mathbf{u}_{\mu,m}^{c,Rot} \cos[2\pi m \mathbf{q} \cdot (\bar{\mathbf{r}}_{PR,\mu} + \mathbf{n})].$$

Dieser Ansatz zur Beschreibung der Modulation einer starren Gruppe ist streng genommen nur gültig für kleine Auslenkungen ($|\mathbf{u}_\mu^{Trans}| \leq 1 \text{ \AA}$) und kleine Rotationsanteile (bis zu $\pm 5^\circ$).^[117, 118] Durch den Einsatz molekularer Modulationsfunktionen reduziert sich die Zahl der zu verfeinernden Parameter deutlich, da nun für jede harmonische Modulationswelle der starren Gruppe nur noch maximal zwölf unabhängige Parameter benötigt werden statt der $6N$ unabhängigen Parameter für die atomaren Modulationsfunktionen der N Atome der starren Gruppe. Die erste harmonische Auslenkungswelle kann für eine Splitlage des Perchlorations daher mit nur sechs molekularen Modulationsparametern beschrieben werden. Die Verwendung von atomaren Modulationsfunktionen würde insgesamt fünfzehn Fourier-Koeffizienten für eine Splitlage erfordern.

In dem Programmsystem *JANA2000* ist dieser Ansatz für die Strukturbeschreibung über molekulare Modulationsfunktionen implementiert. Durch eine klare Aufteilung der Strukturparameter in atomare und molekulare Parameter ermöglicht *JANA2000*, den Grad der Starrheit eines Strukturfragments für die Strukturverfeinerung nach chemischen Gesichtspunkten einzustellen. Dies soll am Beispiel des Perchlorations verdeutlicht werden. Das Perchloration ist aufgrund seiner überaus geringen Basenstärke als ein schlechter Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor anzusehen. Deshalb sind keine starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Perchlorationen und den $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Brücken zu erwarten. Eine Verzerrung der Tetraedergeometrie durch die Wechselwirkungen mit der kationischen Umgebung erscheint daher unwahrscheinlich. Die Geometrie des Perchlorations wird aus diesem Grund auf eine idealisierte Tetraedergeometrie mit einer Cl-O-Bindungslänge von 1,44 Å und einem O-Cl-O-Bindungswinkel von $109,5^\circ$ fixiert, indem keine Ortskoordinaten der einzelnen Atome, sondern nur die Lage des Tetraederschwerpunkts verfeinert werden. Lediglich die anisotropen Auslenkungsparameter der einzelnen Atome werden frei verfeinert. In den letzten Verfeinerungszyklen des endgültigen Strukturmodells werden dann auch die Ortskoordinaten der einzelnen Atome des Perchlorations verfeinert, wobei die Bindungslängen und Bindungswinkel im Perchlorationen weiterhin über *restraints* ^[2] mit einer geeigneten Varianz festgehalten werden. Da das Chloratom Cl1 als Schwerpunkt des Tetraeders auf der Spiegelebene liegt, gelten für die Fourier-Koeffizienten der molekularen Modulationsfunktion die in Tabelle 2 aufgeführten Symmetrierestriktionen für die erweiterte Spiegelebene.

Die Verfeinerung aller Modulationsparameter erfolgt trotz der rationalen Komponente β im q -Vektor zuerst ohne eine Fixierung des Phasenreferenzpunkts. Sind alle zur Beschreibung der Modulation nötigen Parameter zu einem globalen Minimum hin verfeinert, wird in vergleichenden Verfeinerungen der Phasenreferenzpunkt durch die systematische Variation von t bestimmt.^[185] Durch die Festlegung des Phasenreferenzpunkts wird aus der Vielzahl der theoretisch möglichen Strukturvarianten, die durch die unendlich vielen möglichen Schnitte durch die hypothetische vierdimensionale Struktur entstehen, die tatsächliche modulierte Struktur festgelegt. Diese kommensurabel modulierte Struktur mit einem festen Phasenreferenzpunkt t entspricht der 3×2 -fachen Überstruktur. Alle anderen Strukturvarianten sind ohne physikalische Bedeutung. Die Bestimmung des Phasenreferenzpunktes t entspricht somit der Festlegung der dreidimensionalen Raumgruppe für die 3×2 -fache Überstruktur.

Durch die Einführung einer harmonischen Modulationswelle für das Rhodiumatom werden Startphasen für die Satellitenreflexe vorgegeben. Die Anpassung der aus dem Modell errechneten Strukturfaktoren erfolgt immer gegen den gesamten Datensatz aus den Hauptreflexen und den Satellitenreflexen aller Ordnungen m . Da eine einfache harmonische Auslenkungsmodulation auch Beiträge zu den Intensitäten der Satelliten höherer Ordnungen erzeugt,^[120] stabilisieren die Satelliten höherer Ordnungen die Verfeinerung. Dies gilt auch wenn die Intensitäten schwach sind.

Die Modulationsparameter von **1** können mit der nachfolgenden Strategie erfolgreich verfeinert werden. Die Verfeinerung des um den Modulationsparameter u_y^s für Rh1 erweiterten Startmodells konvergiert zügig bei Gütewerten von $R = 36,60\%$ und $R_w = 36,81\%$ für den gesamten Datensatz. Das Konvergenzkriterium $\Delta_{\max}(j)/\sigma(j)$ wird so definiert, dass eine Verfeinerung abgeschlossen ist, wenn das Verhältnis aus der Änderung $\Delta_{\max}(j)$ eines Parameters j zu seiner Standardabweichung 0,05 beträgt. Die Gütewerte für die Anpassung an die Satelliten sinken von 100 % auf $R_1 = 51,98\%$ und $R_{w1} = 49,06\%$ für die Satelliten erster Ordnung, auf $R_2 = 58,37\%$ und $R_{w2} = 62,65\%$ für die Satelliten zweiter Ordnung und auf $R_3 = 76,70\%$ und $R_{w3} = 89,40\%$ für die Satelliten dritter Ordnung. Der Wert für den Fourier-Koeffizienten $u_{y,1}^s$ der Modulationsfunktion des Rhodiumatoms beträgt nach diesem ersten Verfeinerungszyclus 0,0384(3). Die gute Übereinstimmung mit dem Startwert für $u_{y,1}^s$, der mit Hilfe der Patterson-Funktion abgeschätzt werden konnte, untermauert die Bedeutung der Patterson-Methode für die Strukturlösung von modulierten Schweratomstrukturen. Da nun verfeinerte Phasenwinkel für Haupt- und Satellitenreflexe zur Verfügung stehen, können für die übrigen Fourier-Koeffizienten beliebig kleine Startwerte vorgegeben werden. Für die Fourier-Koeffizienten $u_{y,1}^s$, $u_{x,1}^c$ und $u_{z,1}^c$ der ersten harmonischen Modulationswelle des Sauerstoffatoms O1 wird jeweils der Startwert 0,001 eingesetzt und zur Verfeinerung freigegeben. Auf die gleiche Weise werden anschließend die sechs Fourier-Koeffizienten $u_{x,1}^s$, $u_{y,1}^s$, $u_{z,1}^s$, $u_{x,1}^c$, $u_{y,1}^c$, $u_{z,1}^c$ der Modulationsfunktion des Stickstoffatoms N1 bestimmt. Mit der Einführung der ersten harmonischen Modulationsfunktionen für die drei kristallographisch unabhängigen Atome des Komplexkations sinken die Gütefaktoren auf $R = 35,82\%$ und $R_w = 35,80\%$.

Da die harmonische Modulationsfunktion einer Besetzungsfaktormodulation nur zu den Intensitäten von Satelliten erster Ordnung beitragen,^[14] ist es zweckmäßig, zuerst die

Parameter für die Modulationsfunktionen des molekularen Besetzungsfaktors für die beiden Splitlagen des Perchlorations zu bestimmen und erst danach die displaziven Modulationsfunktionen einzuführen. Die Startwerte für die mittleren Besetzungsfaktoren \bar{p}_μ betragen 0,654(6) und 0,346(6). Die Splitlage mit der höheren mittleren Besetzungswahrscheinlichkeit wird im Folgenden mit *Lage#1* bezeichnet, die andere mit *Lage#2*. Die beiden symmetrieerlaubten Fourier-Koeffizienten $p_{Lage\#1,1}^c$ und $p_{Lage\#2,1}^c$ werden vor dem Start der Verfeinerung auf den Wert 0,01 gesetzt. Um das Elektroneutralitätsprinzip in der Struktur von **1** zu wahren, wird angenommen, dass insgesamt keine Unterbesetzung der Splitlagen auftritt. Die Modulationsparameter für die molekularen Besetzungsfaktoren sind daher über die Beziehungen $\bar{p}_{Lage\#2} = 1 - \bar{p}_{Lage\#1}$ und $p_{Lage\#2,m}^c = -p_{Lage\#1,m}^c$ miteinander gekoppelt. Nimmt also die Besetzungswahrscheinlichkeit einer Splitlage mit der internen Koordinate \bar{x}_4 um den Betrag von p_μ^c ab, muss der Besetzungsfaktor der anderen Splitlage um den gleichen Betrag ansteigen. Durch die Einführung der Modulationswelle für den Besetzungsfaktor verbessert sich die Anpassung des Strukturmodells erheblich. Die Güterwerte sinken auf $R = 32,62\%$ und $R_w = 31,42\%$. Die Verbesserung des Modells verdeutlicht sich in der drastischen Abnahme der R -Werte für die Satellitenreflexe erster Ordnung um fast 10 % auf $R_1 = 40,42\%$ und $R_{w1} = 38,41\%$, während die Güterwerte für die anderen Satelliten nahezu unverändert bleiben. Die mittleren Besetzungsfaktoren \bar{p}_μ bleiben praktisch konstant, die Verfeinerung der Amplitude der ersten harmonischen Modulationswelle konvergiert bei einem betragsmäßigen Wert von 0,59(2).

Nun wird für die Splitlage mit der höheren Besetzungswahrscheinlichkeit eine erste molekulare Auslenkungsmodulationswelle eingeführt. Für die Beschreibung der Translationsanteile an der Modulation sind die Fourier-Koeffizienten $u_{y,1}^{s,Trans}$, $u_{x,1}^{c,Trans}$ und $u_{z,1}^{c,Trans}$ symmetrieerlaubt, für die Rotationsanteile sind die Fourier-Koeffizienten $u_{x,1}^{s,Rot}$, $u_{z,1}^{s,Rot}$ und $u_{y,1}^{c,Rot}$ zu bestimmen. Die R -Werte sinken noch einmal deutlich auf $R = 30,15\%$ und $R_w = 27,46\%$ ab. Im Anschluss werden die Fourier-Koeffizienten der ersten molekularen Auslenkungswelle für die zweite Splitlage verfeinert, wodurch die R -Werte nur leicht auf $R = 28,35\%$ und $R_w = 26,13\%$ abnehmen.

Die modulierte Struktur ist nun ausschließlich mit harmonischen Modulationswellen beschrieben. Führt man eine Differenz-Fourier-Synthese durch, erkennt man, dass die Auslenkungsmodulationswellen einen deutlichen anharmonischen Verlauf zeigen. In

Abbildung 20 ist das entlang \mathbf{e}_4 kontinuierliche Maximum bei $(0, 0, 0)$ als x_2, x_4 -Schnitt durch den $(3+1)$ -dimensionalen Fourier-Raum dargestellt, welches die modulierte Elektronendichteverteilung für das Atom Rh1 in der vierdimensionalen modulierten Struktur wiedergibt. Den entsprechenden Schnitt durch den vierdimensionalen Differenz-Fourier-Raum zeigt die Abbildung 21.

In der Differenz-Fourier-Synthese treten hohe Restelektronendichtemaxima um das kontinuierliche Maximum bei $(0, 0, 0)$ auf. Daraus lässt sich schließen, dass die anharmonische Verteilung der Elektronendichte entlang \mathbf{e}_4 nur unzureichend durch die harmonische Modulationswelle beschrieben wird. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Elektronendichteverteilung der übrigen Atome der asymmetrischen Einheit, wie aus den in Abbildung 22 gezeigten x_2, x_4 -Schnitten durch den vierdimensionalen Fourier-Raum im Bereich des Sauerstoffatoms O1 und des Chloratoms Cl1 ersichtlicht ist. Dieser Befund führt zu der Schlussfolgerung, dass in den Modulationsfunktionen der Auslenkungswellen neben den harmonischen Gliedern auch Glieder höherer Ordnung m berücksichtigt werden müssen.

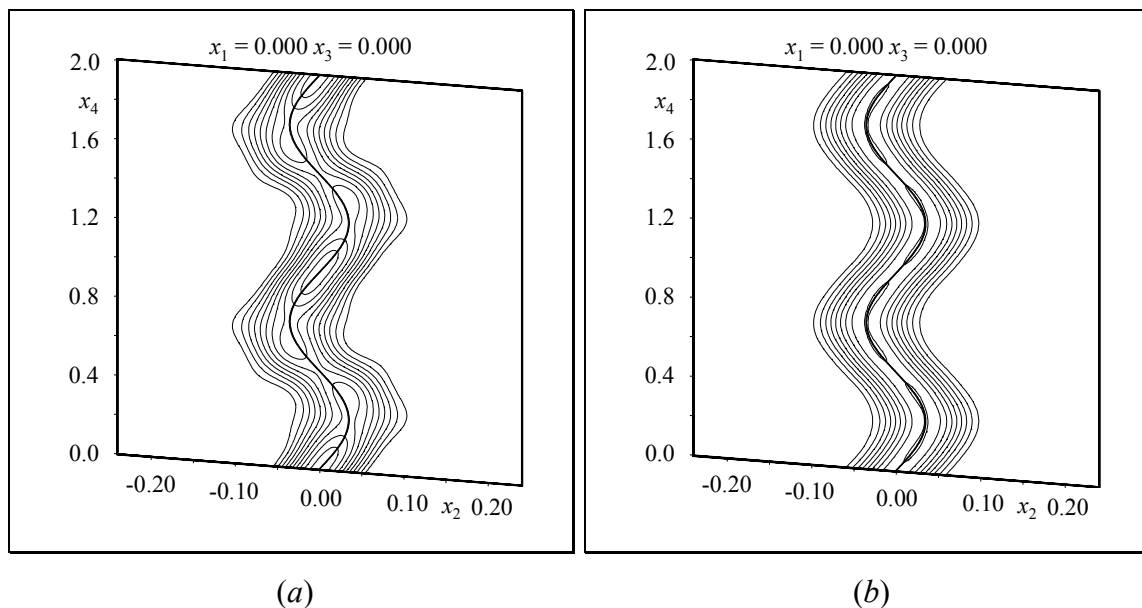


Abbildung 20: x_2, x_4 -Schnitte durch den vierdimensionalen Fourier-Raum mit der harmonischen Modulationsfunktion für das Rhodiumatom Rh1 (durchgezogene Linie). Die Fourier-Synthese wurde durchgeführt mit F_o -Werten (a) bzw. F_c -Werten (b) (Schrittweite $20 \text{ e}/\text{\AA}^3$). Die Schwankungen in der Höhe des Maximums sind auf Reihenabbrucheffekte zurückzuführen.^[186]

Für die Glieder zweiter und dritter Ordnung in der Modulationsfunktion des Rhodiumatoms werden nacheinander die Fourier-Koeffizienten $u_{y,2}^s$ und $u_{y,3}^s$ eingeführt. Die Gütewerte für die Anpassung des Strukturmodells sinken dadurch merklich auf $R = 18,32\%$ und $R_w = 15,68\%$. Die R -Werte für die Anpassung der Modulationsparameter verbessern sich zu $R_1 = 11,09\%$ und $R_{w1} = 10,93\%$ für die Satelliten erster Ordnung, zu $R_2 = 34,42\%$ und $R_{w2} = 40,07\%$ für die Satelliten zweiter Ordnung und zu $R_3 = 68,39\%$ und $R_{w3} = 66,72\%$ für die Satelliten dritter Ordnung.

Sind auch die Fourier-Koeffizienten der höheren Glieder in den Modulationsfunktionen des Sauerstoffatoms O1 und des Stickstoffatoms N1 verfeinert, verbessert sich die Anpassung an die Reflexdaten auf $R = 18,03\%$ und $R_w = 14,94\%$. Die geringe Verbesserung der R -Werte lässt erkennen, dass der Hauptbeitrag an den gestreuten Intensitäten auf die Streukraft des Schweratoms Rh1 zurückzuführen ist.

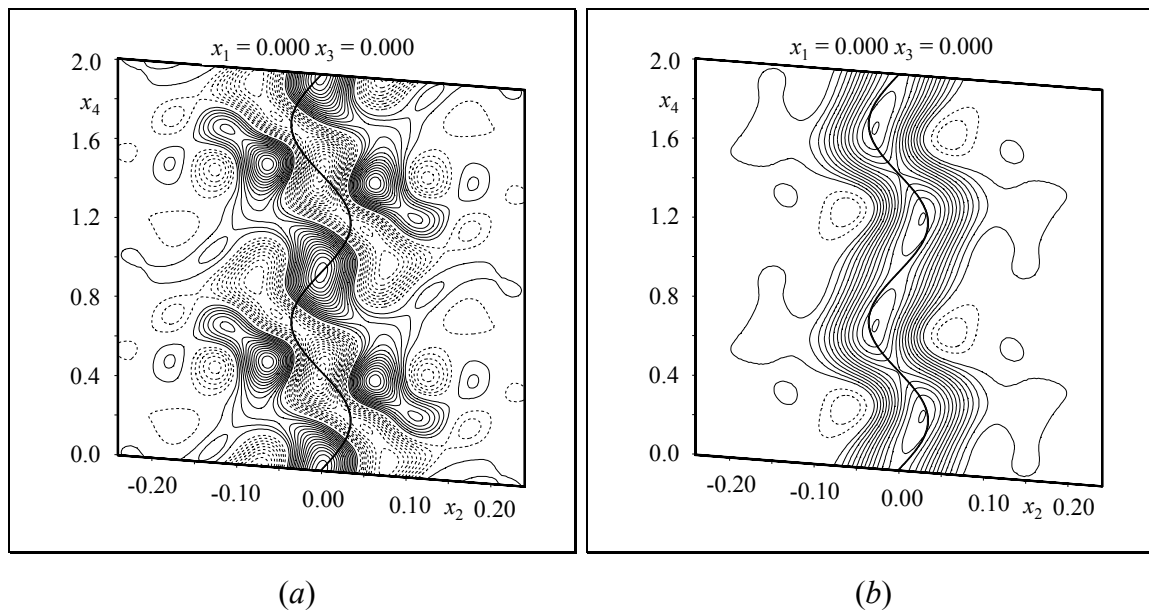


Abbildung 21: x_2, x_4 -Schnitte durch den vierdimensionalen Differenz-Fourier-Raum mit der harmonischen Modulationsfunktion für Rh1 (durchgezogene Linie). Die Differenz-Fourier-Synthese wurde berechnet mit $F_o - F_c$ -Werten, mit den Beiträgen (a) und ohne die Beiträge (b) von Rh1 zum Strukturfaktor F_c (durchgezogene Höhenlinien: positive Werte, gestrichelte Linien: negative Werte; Schrittweite $2 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (a) und $5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (b)).

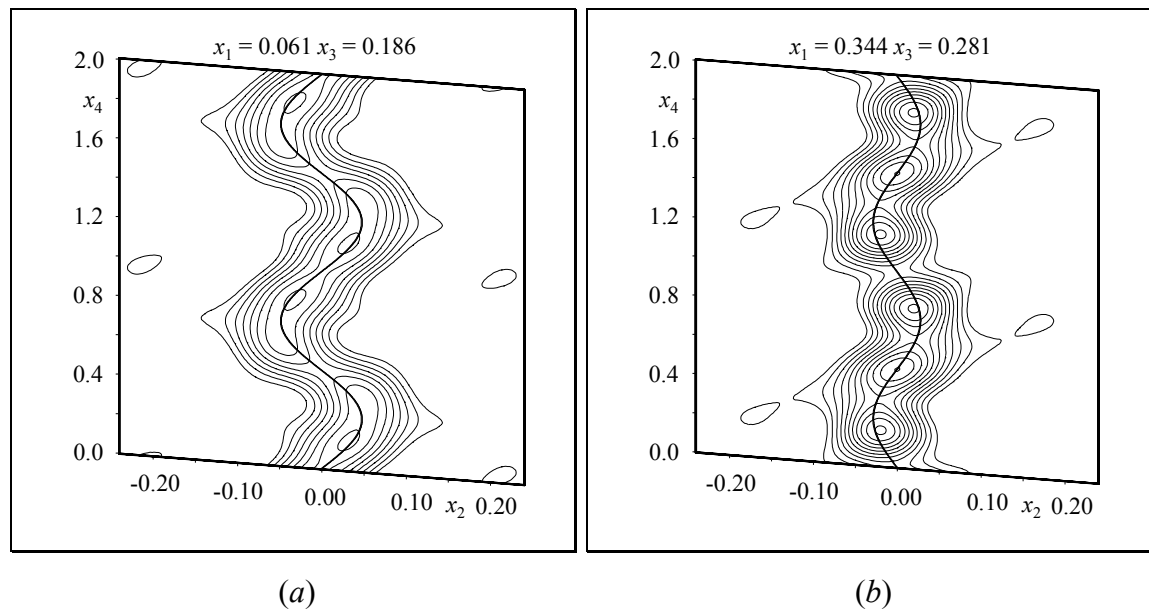


Abbildung 22: x_2, x_4 -Schnitte durch den vierdimensionalen Fourier-Raum im Bereich der Atome O1 (a) und Cl1 (b) mit den jeweiligen harmonischen Modulationsfunktionen (durchgezogene Linien) (berechnet mit F_o -Werten; Schrittweite $2 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (a) bzw. $5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (b)).

Führt man eine zweite Welle für die Modulation der Besetzungswahrscheinlichkeit der Perchlorat-Splitlagen ein, sinken die Gütefaktoren noch einmal merklich ab auf $R = 16,97\%$ und $R_w = 13,46\%$. Der Betrag des Modulationsparameters $p_{\mu,2}^c$ der zweiten harmonischen Welle hat den Wert $0,262(6)$. Das Einführen eines dritten Terms für die Modulationsfunktion der Besetzungswahrscheinlichkeit führt zu keiner Verbesserung des Strukturmodells. Die Amplitude dieser Oberwelle ist mit einem Wert von $0,008(8)$ im Rahmen ihrer Standardabweichung gleich Null. Die Modulation des Besetzungsfaktors der beiden Splitlagen lässt sich somit durch die Überlagerung zweier harmonischer Wellen beschreiben. Abbildung 23 zeigt den Verlauf der modulierten Besetzungswahrscheinlichkeit $p_{Lage\#1}(\bar{x}_4)$ in Abhängigkeit von der Variablen t . Der Verlauf von $p_{Lage\#1}(\bar{x}_4)$ lässt sich unter Berücksichtigung der Standardungenauigkeiten der Modulationsparameter gut durch eine Rechteckfunktion annähern. Mit der so genannte Crenel-Funktion^[187]

$$p_\nu(\bar{x}_4) = \begin{cases} 1 & \text{für } \bar{x}_4 \in \langle \bar{x}_4^0 - \Delta/2, \bar{x}_4^0 + \Delta/2 \rangle \\ 0 & \bar{x}_4 \notin \langle \bar{x}_4^0 - \Delta/2, \bar{x}_4^0 + \Delta/2 \rangle \end{cases} \quad (76)$$

wird die Besetzung einer Lage ν auf die Werte 0 und 1 beschränkt, wodurch eine statistische Unterbesetzung der Lage ausgeschlossen wird.

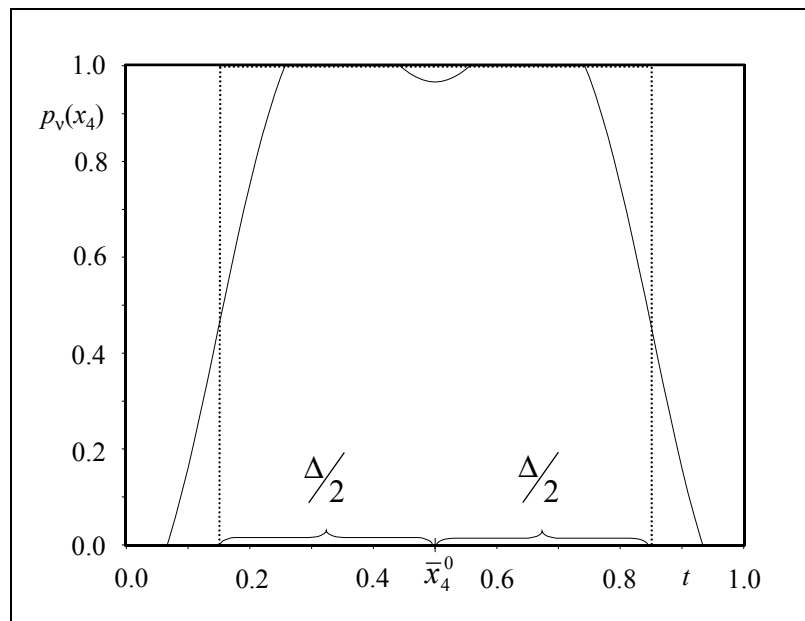


Abbildung 23: Verlauf der modulierten Besetzungswahrscheinlichkeit $p_{Lage\#1}(\bar{x}_4)$ in Abhängigkeit von t . Die durchgezogene Kurve entspricht der Darstellung von $p_{Lage\#1}(\bar{x}_4)$ durch die Überlagerung zweier harmonischer Wellen; die gestrichelte Kurve entspricht der Darstellung von $p_{Lage\#1}(\bar{x}_4)$ über eine Rechteckfunktion (Crenel-Funktion).

Nach Einführung einer zweiten und dritten molekularen Auslenkungsmodulationswelle für die Orientierung ($Lage\#1$) mit der höheren mittleren Besetzungswahrscheinlichkeit $\bar{p}_{Lage\#1}$ sinken die Gütewerte auf $R = 16,77\%$ und $R_w = 12,99\%$. Für die zweite Splitlage ($Lage\#2$) wird keine weitere displazive Modulationswelle eingeführt. Aus Abbildung 23 geht hervor, dass diese Lage nur in einem kleinen Intervall von t realisiert ist. Betrachtet man den Verlauf der Elektronendichte für das Chloratom C11 in der Abbildung 24, erkennt man, dass eine einfache harmonische Modulationswelle genügt, um die Modulation der Elektronendichte für diese Orientierung zu beschreiben.

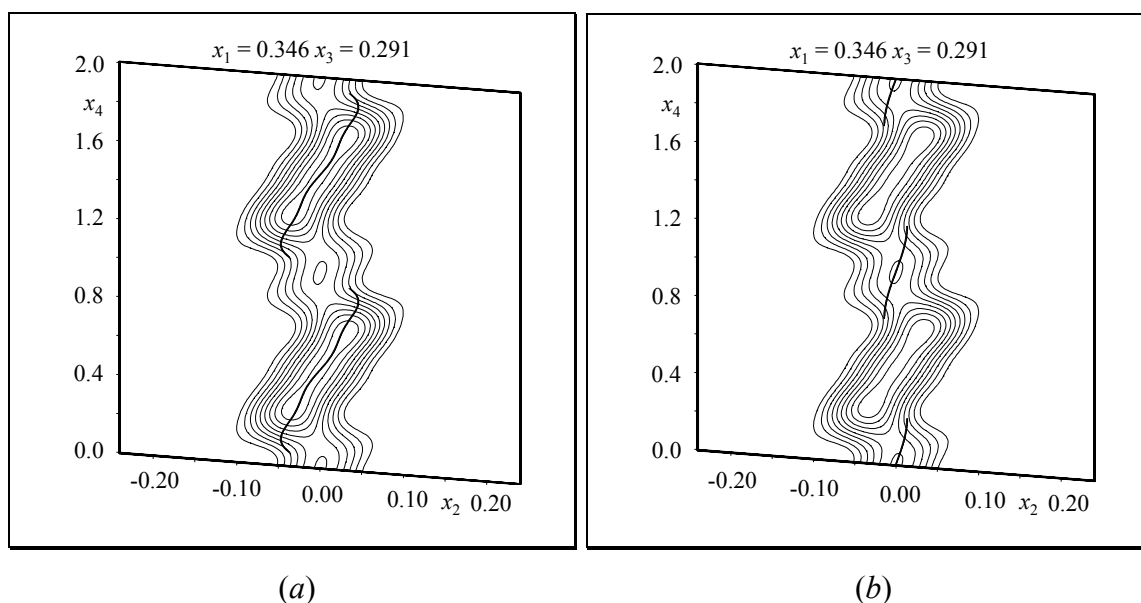


Abbildung 24: x_2, x_4 -Schnitte durch den vierdimensionalen Fourier-Raum im Bereich des Atoms C11 mit den jeweiligen harmonischen Modulationsfunktionen (durchgezogene Linien) für die beiden Splitlagen des Perchlorations (berechnet mit F_o -Werten; Schrittweite $5 \text{ e}/\text{\AA}^3$). Die displazive Modulationsfunktion $\mathbf{u}_{Lage\#1}(\bar{x}_4)$ (a) entsteht durch die Überlagerung von drei harmonischen Wellen, die Modulationsfunktion $\mathbf{u}_{Lage\#2}(\bar{x}_4)$ (b) enthält nur den harmonischen Grundterm.

Eine völlige Vernachlässigung der zweiten Orientierung (*Lage#2*) des Perchlorations führt zu deutlich höheren Gütefaktoren von $R = 21,43 \%$ und $R_w = 19,58 \%$. Für eine vollständige Beschreibung der Ordnung der Perchlorate in der modulierten Struktur von **1** müssen daher beide Orientierungen berücksichtigt werden.

Der Einfluss der Extinktion auf die Reflexintensitäten kann mit dem Programm *JANA2000* nach den von *Becker* und *Coppens* abgeleiteten Gleichungen berücksichtigt werden.^[164] Durch die Einführung des Parameters g wird die sekundäre Extinktion mit der Korrekturformel für Kristalle vom Typ I korrigiert, für welche die Breite der Verteilung der Mosaik-Blöcke die Extinktion bestimmt. Unter der Annahme einer Gauß-Verteilung und eines mittleren Kristallradius von $0,29 \text{ nm}$, der aus dem Volumen des Kristalls berechnet wurde, kann der Extinktionsparameter g auf $0,010(2)$ verfeinert werden. Die endgültigen Gütefaktoren für das Strukturmodell (*Modell 1*) sind zur Übersicht in Tabelle 3 aufgeführt. Die vergleichsweise hohen Gütefaktoren für die Satelliten zweiter und dritter Ordnung sind auf die schlechte Zählstatistik für die Intensitäten der schwachen Satellitenreflexe zurückzuführen.

Tabelle 3: Details zur Verfeinerung der modulierten Tieftemperaturstruktur von **1**.^[160]

	<i>Modell 1</i>	<i>Modell 2</i>
Art der Verfeinerung	<i>F</i> -Basis	<i>F</i> -Basis
Zahl der unabhängigen / beobachteten Reflexe	6030 / 5803	6030 / 5803
<i>R</i> (alle) / <i>R</i> (beob.) für alle Reflexe (in %)	16,77 / 16,35	16,98 / 16,65
<i>m</i> = 0	4,54 / 4,53	4,87 / 4,86
<i>m</i> = 1	9,29 / 9,27	9,46 / 9,44
<i>m</i> = 2	28,59 / 28,29	28,49 / 28,21
<i>m</i> = 3	68,88 / 66,12	69,15 / 67,26
<i>R_w</i> (alle) / <i>R_w</i> (beob.) für alle Reflexe (in %)	12,99 / 12,98	13,43 / 13,42
<i>m</i> = 0	5,80 / 5,80	6,19 / 6,19
<i>m</i> = 1	8,55 / 8,55	9,31 / 9,30
<i>m</i> = 2	28,42 / 28,42	28,30 / 28,30
<i>m</i> = 3	63,01 / 63,00	64,72 / 64,71
Anzahl der verfeinerten Parameter	118	76
Wichtungsschema	$w = 1/\sigma^2(F_o)$	$w = 1/\sigma^2(F_o)$
Extinktionskoeffizient	0,010(2)	0,012(2)

Untersucht man die Ligandensphäre um das Rhodiumatom in dem Strukturmodell *Modell 1* genauer, so findet man keine nennenswerte Deformation der Oktaedergeometrie durch die Modulationswelle. Daher werden die atomaren Modulationsfunktionen der Atome Rh1, O1 und N1 durch eine gemeinsame molekulare Modulationsfunktion nach Gleichung (74) ersetzt. Die Ortskoordinaten der Atome O1 und N1 werden weiterhin individuell verfeinert, so dass nur die denkbar geringe Verzerrung der Winkelgeometrie aufgrund der Modulation vernachlässigt wird. Die Anzahl der zu verfeinernden Modulationsparameter für das Kation verringert sich durch die Einführung der molekularen Modulationsfunktion drastisch von dreißig auf sechs Fourier-Koeffizienten. Die Gütefaktoren für die Anpassung dieses Strukturmodells (*Modell 2*) mit molekularen Modulationsfunktionen sind mit $R = 16,98\%$ und $R_w = 13,43\%$ kaum schlechter als die für das Modell mit atomaren Modulationswellen. Die Modulationswelle in der modulierten Struktur von **1** kann somit vollständig mit molekularen Modulationsfunktionen für die beiden komplexionischen Bausteine beschrieben werden.

Durch die Verringerung der Anzahl der zu verfeinernden Parameter verläuft die Verfeinerung der modulierten Struktur von **1** mit den molekularen Modulationsparametern wesentlich stabiler, da sich nun Korrelationen zwischen den Fourier-Koeffizienten zweier harmonischer Wellen in einer Modulationsfunktion kaum mehr bemerkbar machen. Daher wird der Bestimmung des Phasenreferenzpunktes und der anfolgenden Diskussion der modulierten Struktur das Modell mit den molekularen Modulationsfunktionen (*Modell 2*) zugrunde gelegt. Die Ortskoordinaten und die Modulationsparameter dieses Strukturmodells sind im Anhang aufgeführt (Anhang D.2).

3.3.4.3 Die Bestimmung des Phasenreferenzpunktes t

Die Theorie der höherdimensionalen Überraumgruppen ist völlig unabhängig von der Annahme einer irrationalen Komponente in dem Modulationswellenvektor \mathbf{q} .^[188] Eine $(3+d)$ -dimensionale Überraumgruppe kann jeder Struktur zugeordnet werden, deren Beugungsbild sich in ein Set von intensitätsstarken Hauptreflexen und in mindestens ein Set von schwächeren Satellitenreflexen aufteilen lässt. Mit der von *de Wolff* entwickelten Überraumbeschreibung kann daher auch jede Überstruktur als kommensurabel modulierte Struktur beschrieben werden. Der q -Vektor enthält dann nur rationale Komponenten.

In einer n -fachen Überstruktur wird die Modulationswelle einer Atomlage ν nur durch n Atome dargestellt. Durch eine entsprechende Vervielfachung des in Modulationsrichtung verlaufenden Basisvektors der Basisstruktur erhält man die Elementarzelle dieser n -fachen Überstruktur. Die Symmetrie der Überstruktur kann mit einem der 230 dreidimensionalen Raumgruppentypen beschrieben werden. Ist die Periode der Modulationswelle aber inkommensurabel zu den Translationsperioden der Basisstruktur, gibt es für ein Atom ν unendlich viele mögliche Positionen, die durch die Modulationsfunktion $\mathbf{u}_\nu(\bar{x}_4)$ repräsentiert werden. Alle möglichen Positionen treten dann gleichzeitig im Kristall auf, so dass nirgendwo im Kristall die gleiche Situation vorliegt. Aus diesem Grund besitzt eine inkommensurabel modulierte Struktur keine dreidimensionale Translationssymmetrie. Zur Verdeutlichung dieser Tatsache ist in Abbildung 25 eine eindimensionale Struktur mit einer Translationsperiode \mathbf{b} einmal mit einer kommensurablen Auslenkungswelle und einmal mit einer inkommensurablen Modulation überlagert.

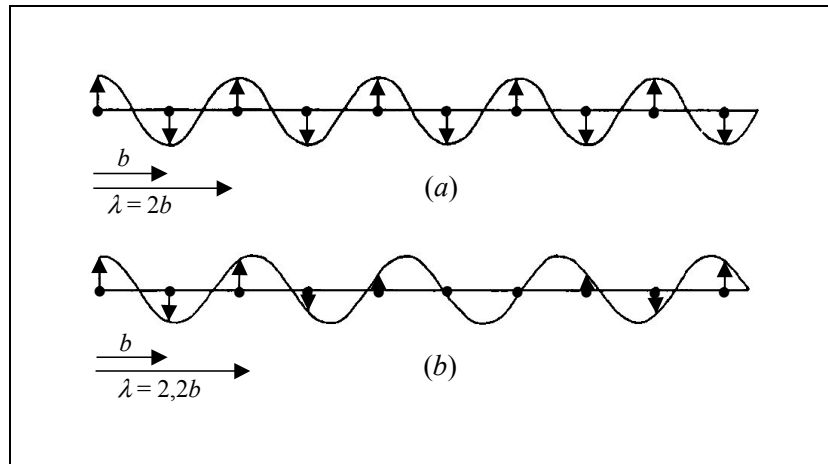


Abbildung 25: Deformation einer eindimensionalen Struktur mit einer Translationsperiode \mathbf{b} durch eine Modulationswelle, deren Periode λ in einem kommensurablen Verhältnis zu \mathbf{b} ($\lambda = 2b$; $q = \frac{1}{2}b^*$) steht (a) und durch eine Modulationswelle, deren Periode λ (näherungsweise) inkommensurabel zu \mathbf{b} ($\lambda = 2,2b$; $q = 0,46b^*$) ist (b) (Abbildung nach J. L. Baudour & M. Sanquer^[189]).

Aus Abbildung 25 wird ersichtlich, dass durch das kommensurable Verhältnis der Modulationsperiode zu der Translationsperiode in einer n -fachen Überstruktur nur n diskrete Auslenkungsvektoren $\mathbf{u}_\nu(\bar{x}_4)$ auftreten, die die Modulationswelle beschreiben. Daher gibt es in kommensurabel modulierten Strukturen nur eine endliche Anzahl n von Argumenten \bar{x}_4 für die Modulationsfunktionen $\mathbf{u}_\nu(\bar{x}_4)$.

In der hier betrachteten modulierten Tieftemperaturstruktur von Verbindung **1** besitzt der Modulationswellenvektor $\mathbf{q} = \mathbf{q}^i = (0, \beta, 0)$ bezogen auf die Pseudoelementarzelle mit den Basisvektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} und $\mathbf{C} = 2\mathbf{c}$ ($a = 13,137(3) \text{ \AA}$, $b = 8,353(2) \text{ \AA}$, $C = 2c = 10,945(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 102,40(3)^\circ$) eine rationale Komponente $\beta = \frac{1}{3}$ (s. Kapitel 3.3.3.1). Für einen festen Phasenreferenzpunkt t treten dadurch nur die drei Argumente

$$\bar{x}_4 = \mathbf{q} \cdot \bar{\mathbf{r}} + t + n \cdot \frac{1}{3} \quad \text{mit } n = 0, 1, 2 \quad (77)$$

in den Modulationsfunktionen $\mathbf{u}_\nu(\bar{x}_4)$ auf. Die dreidimensionale Überstruktur von **1** erhält man daher nur dann als Schnitt durch die hypothetische vierdimensionale Struktur, wenn der Schnitt senkrecht zu \mathbf{e}_4 bei einem dieser drei Werte t , $t + \frac{1}{3}$ oder $t + \frac{2}{3}$ erfolgt. Die drei äquidistanten Schnitte durch den vierdimensionalen Kristallraum stellen die gleiche Struktur dar und sind somit äquivalent. Die Ausschnitte bei den übrigen Werten von t beschreiben

imaginäre Strukturen ohne physikalische Bedeutung. In kommensurabel modulierten Strukturen gibt es also nur eine endliche Anzahl n an Phasenbeziehungen zwischen den Modulationswellen der einzelnen Atome. Der korrekte Phasenreferenzpunkt t der Modulationsfunktionen ist bei der Strukturbestimmung kommensurabel modulierter Strukturen somit ein Parameter, der im Zuge der Verfeinerung bestimmt werden muss. Für die Tieftemperaturstruktur von **1** müssen wegen Gleichung (77) für t nur die Werte in dem Intervall $[0, \frac{1}{3}[$ berücksichtigt werden.

In inkommensurabel modulierten Strukturen treten bei jedem Wert von t unendlich viele lokale Symmetrien in Modulationsrichtung nebeneinander auf, wodurch die dreidimensionale Struktur unabhängig von der Wahl des Ursprungs entlang \mathbf{e}_4 und somit unabhängig von dem Phasenreferenzpunkt t ist. Dadurch beschreiben alle Schnitte bei beliebigen Werten von t ein und dieselbe dreidimensionale Struktur.

In kommensurabel modulierten Strukturen tritt aufgrund der rationalen Komponenten des q -Vektors in Gleichung (77) nur eine endliche Anzahl an lokalen Symmetrien auf. Bei einem festen Wert von t haben alle in Modulationsrichtung benachbarte Elementarzellen unterschiedliche lokale Symmetrien. Das bedeutet, dass die Atomanordnung in zwei benachbarten Elementarzellen unterschiedlich ist. Da der q -Vektor die rationale Komponente $\frac{1}{n}$ enthält, können aber n benachbarte Elementarzellen immer zu einer größeren Elementarzelle, der Elementarzelle der n -fachen Überstruktur, zusammengefasst werden. Jeder Wert von t repräsentiert daher eine dreidimensionale Raumgruppe, die die Symmetrie in der Elementarzelle der Überstruktur beschreibt. Aus diesem Grund entspricht die Festlegung des Phasenreferenzpunktes t der Bestimmung der dreidimensionalen Raumgruppe für die n -fache Überstruktur.

Der globale Phasenparameter t entscheidet somit, welche Symmetrieelemente der höherdimensionalen Überraumgruppe in der dreidimensionalen Raumgruppe für die Überstruktur erhalten bleiben und welche verloren gehen. Für den hier diskutierten Fall der Überraumgruppe $C2/m(0, \beta, \frac{1}{2})$ mit der kommensurablen Komponente $\beta = \frac{1}{3}$ soll dieser Sachverhalt im Folgenden erläutert werden.

Ein Symmetrieoperator $\{(\mathbf{R}_{ex}, \varepsilon) | (\boldsymbol{\tau}_{ex}, \tau_4)\}$ einer (3+1)-dimensionalen Überraumgruppe definiert nur dann ein Symmetrieelement in der Raumgruppe der Überstruktur, wenn Gleichung (78)

$$\tau_4 = \mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\tau}_{ex} \quad (78)$$

erfüllt ist.^[14, 188] Da bei dem Schnitt durch die vierdimensionale hypothetische Struktur bei einem rationalen Wert von $t = \mathbf{q} \cdot \mathbf{n}$ eine translationssymmetrische Überstruktur entsteht, muss die intrinsische Translation τ_4 einer Symmetrieoperation $\{\mathbf{R}_S | \boldsymbol{\tau}_S\}$ im vierdimensionalen Überraum auch eine Translation um einen Gittervektor $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ im dreidimensionalen Raum darstellen. Nur dann erzeugt der vierdimensionale Symmetrieoperator $\{\mathbf{R}_S | \boldsymbol{\tau}_S\}$ ein entsprechendes Symmetrieelement in der Raumgruppe der dreidimensionalen Überstruktur.

Die Symmetrieelemente $\{\mathbf{R}_S | \boldsymbol{\tau}_S\}$ einer (3+1)-dimensionalen Überraumgruppe, unter denen der q -Vektor invariant ist (d. h. $\varepsilon = 1$), sind unabhängig von der Wahl des Phasenreferenzpunktes t . Diese Symmetrieelemente sind für alle Werte von t entweder in der Raumgruppe der Überstruktur enthalten oder nicht. Reine Translationen sind somit immer unabhängig von dem gewählten globalen Phasenparameter t . Ein Zentrierungsoperator bleibt entweder über das gesamte Intervall von t als Symmetrieelement in der Raumgruppe der Überstruktur enthalten oder geht für alle Werte von t als Symmetrieelement verloren.

Für eine Translation $\{(1, 1) | (n_1, n_2, n_3, n_4)\}$ im vierdimensionalen Raum bedeutet dies:

$$\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\tau}_{ex} = (0, \frac{1}{3}, 0) \cdot \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{3} n_2 \stackrel{!}{=} n_4. \quad (79)$$

Die Komponente n_2 besitzt mit $n_2 = 3n_4$ einen ganzzahligen Wert. Daher definiert die Translation $\{(1, 1) | (n_1, n_2, n_3, n_4)\}$ in der Raumgruppe der Überstruktur die Translation $\{1 | (n_1, n_2, n_3)\}$ um einen beliebigen Gittervektor \mathbf{n} , denn durch den q -Vektor $(0, \frac{1}{3}, 0)$ wird der Basisvektor \mathbf{b} für die Beschreibung als Überstruktur verdreifacht.

Die C -Zentrierung $\{(1, 1) | (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0)\}$ geht dagegen für die Raumgruppe der Überstruktur von **1** verloren, da sich mit Gleichung (78) ergibt:

$$\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\tau}_{ex} = (0, \frac{1}{3}, 0) \cdot \begin{pmatrix} \frac{1}{2} + n_1 \\ \frac{1}{2} + n_2 \\ 0 + n_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{3} (\frac{1}{2} + n_2) \stackrel{!}{=} n_4. \quad (80)$$

Die Komponente n_2 besitzt mit $n_2 = \frac{1}{2} + 3 n_4$ keinen ganzzahligen Wert, wodurch eine C -Zentrierung nicht mit der Translationssymmetrie der Überstruktur in Einklang ist. Auch die Zentrierung $\{(1, 1) | (0, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})\}$ in der x_3, x_4 -Ebene definiert mit $n_2 = \frac{3}{2} + 3 n_4$ keine Translation für die Raumgruppe der Überstruktur von **1**. Hingegen bleibt die I -Zentrierung $\{(1, 1) | (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})\}$ in der Symmetrie der Überstruktur enthalten. Aus Gleichung (78) folgt:

$$\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\tau}_{ex} = (0, \frac{1}{3}, 0) \cdot \begin{pmatrix} \frac{1}{2} + n_1 \\ \frac{1}{2} + n_2 \\ \frac{1}{2} + n_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{3} (\frac{1}{2} + n_2) \stackrel{!}{=} \frac{1}{2} n_4. \quad (81)$$

Für die Komponente n_2 gilt demnach $n_2 = 1 + 3 n_4$. Daraus resultiert, dass die 3×2 -fache Überstruktur von **1** I -zentriert ist.

Der q -Vektor liegt im reziproken Raum parallel zu der b^* -Achse und ist daher invariant unter der zweizähligen Drehachse $\{(2, 1) | (0, 0, 0, 0)\}$. Mit Gleichung (78) ergibt sich für die Komponente n_2 des Gittervektors \mathbf{n} die Beziehung $n_2 = 3 n_4$. Die zweizählige Achse bleibt daher in der Raumgruppe der Überstruktur für alle Werte von t erhalten. Durch die Spiegelebene $\{(m, \bar{1}) | (0, 0, 0, 0)\}$ erfährt der q -Vektor hingegen eine Inversion seines Vorzeichens, was einer Inversion der Phase der Modulationswelle entspricht. Ob die Spiegelebene ein Symmetrieelement für die Raumgruppe der Überstruktur definiert, hängt daher von dem Wert des Phasenreferenzpunktes t ab.

Wendet man Gleichung (78) auf die Spiegelebene $\{(m, \bar{1}) | (n_1, n_2, n_3, n_4 + t)\}$ in ihrer allgemeinen Form an, ergibt sich:

$$\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\tau}_{ex} = (0, \frac{1}{3}, 0) \cdot \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{3} n_2 = n_4 + t. \quad (82)$$

Betrachtet man für den Wert t das Intervall $[0, \frac{1}{3}[$, so bleibt die Spiegelebene senkrecht zu \mathbf{b} demnach unter Berücksichtigung der Zentrierung der Überstruktur erhalten für die Werte $t = 0, \frac{1}{12}, \frac{1}{6}, \frac{1}{4}$.

Welche Raumgruppe nun für die Überstruktur bei einem bestimmten Wert t resultiert, hängt von der Wahl des Ursprungs in der dreidimensionalen Elementarzelle ab. Für $t = 0$ und $t = \frac{1}{6}$ ergibt sich die Raumgruppe $I2/m$, wenn der Ursprung der Überstrukturzelle bei $(0, 0, 0)$ bzw. $(0, \frac{1}{6}, 0)$ gewählt wird. Wählt man als Ursprungslage $(0, 0, \frac{1}{4})$ für $t = \frac{1}{4}$ bzw. $(0, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$ für $t = \frac{1}{12}$, wird die Symmetrie der Überstruktur durch die Raumgruppe $I2/c$ beschrieben. Für alle übrigen Werte von t innerhalb des Intervalls $[0, \frac{1}{3}[$ hat die Überstruktur die Raumgruppensymmetrie $I2$, wobei der Ursprung auf $(0, 0, 0)$ liegt.

Um den globalen Phasenparameter t für die Tieftemperaturstruktur von **1** bei 170 K zu bestimmen, wird das Strukturmodell *Modell 2*, in dem die Modulationswelle ausschließlich mit molekularen Modulationsfunktionen beschrieben ist, bei einem fest gewählten Wert für t verfeinert. Wegen der Translationssymmetrie entlang \mathbf{e}_4 müssen nur Werte im Intervall $[0, \frac{1}{3}[$ für die Phase t berücksichtigt werden. Die Werte für t werden in Schritten von 0,03 variiert. Dies entspricht einer Verschiebung des Ursprungs entlang \mathbf{e}_4 um 0,03.

Bei der Verfeinerung des Strukturmodells von **1** mit einem festgelegten Phasenreferenzpunkt t zeigt sich, dass die Gütefaktoren signifikant von dem Wert des Phasenparameters t abhängen. Die resultierenden R -Werte werden in einem Diagramm gegen t aufgetragen. Durch vergleichende Verfeinerung wird so festgelegt, welcher der unendlich vielen möglichen Schnitte durch die hypothetische Struktur im vierdimensionalen Überraum der tatsächlichen Überstruktur entspricht und welche Raumgruppensymmetrie sie besitzt.

In Abbildung 26 sind die Gütefaktoren R und R_w für die Anpassung des Strukturmodells an den gesamten Datensatz gegen die verschiedenen Werte des Phasenparameters t aufgetragen.

Abbildung 27 zeigt die R -Werte in Abhängigkeit von t für die Anpassung an die einzelnen Reflexgruppen. Die deutliche Abhängigkeit der Gütefaktoren von dem Parameter t und die wesentlich niedrigeren Gütefaktoren im Vergleich zu der Verfeinerung ohne fixierten Phasenparameter sprechen für eine Beschreibung der Tieftemperaturstruktur von **1** als Überstruktur mit einem fixierten Phasenreferenzpunkt t .

Aus den vergleichenden Verfeinerungen ist ersichtlich, dass das Strukturmodell sich am besten bei den Werten $t = 0,07; 0,10; 0,24$ und $0,26$ an die gemessenen Tieftemperaturdaten anpassen lässt. Dieser Befund dokumentiert, dass die kommensurabel modulierte Tieftemperaturstruktur als Überstruktur am besten in der acentrischen Raumgruppe $I2$ zu beschreiben ist. Die centrosymmetrische Raumgruppe $I2/m$ scheidet aufgrund der weitaus schlechteren Gütefaktoren dagegen als mögliche Raumgruppe eindeutig aus. Auffallend ist aber, dass die Anpassung für das Strukturmodell in der centrosymmetrischen Raumgruppe $I2/c$, welche einer unkonventionellen Aufstellung von $C2/c$ entspricht, nur vergleichsweise wenig schlechter ist. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass bei der Bestimmung von t die Anzahl der verfeinerten Parameter unabhängig vom Wert von t ist und damit für alle drei möglichen Raumgruppen der Überstruktur gleich ist.

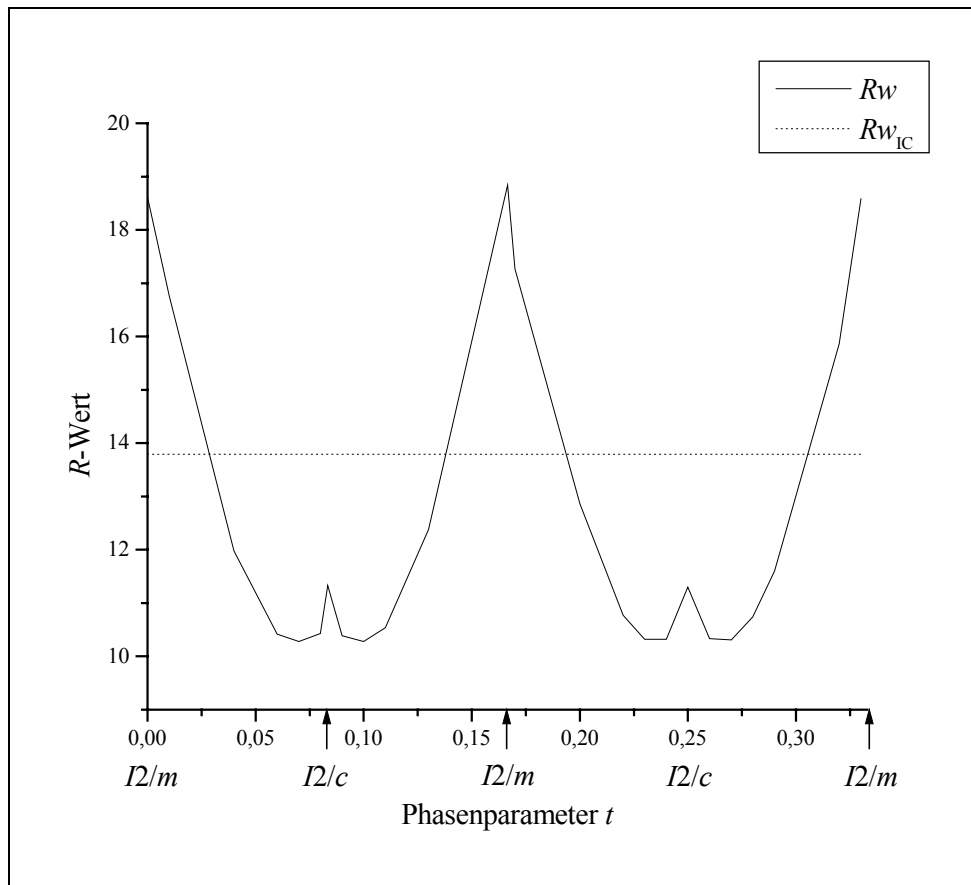


Abbildung 26: Abhängigkeit der R -Werte (in %) für die Anpassung des Strukturmodells an den gesamten Datensatz von dem Phasenparameter t . Die möglichen centrosymmetrischen Raumgruppen für die Überstruktur sind bei den entsprechenden Werten für t eingezeichnet: die Raumgruppe $I2/m$ ergibt sich für $t = 0$ und $t = \frac{1}{6}$; die Raumgruppe $I2/c$ für $t = \frac{1}{4}$ und $t = \frac{1}{2}$. Alle anderen Werte von t führen zu der acentrischen Raumgruppe $I2$. Die gestrichelte Linie gibt den Gütefaktor für die Anpassung ohne fixierten Phasenreferenzpunkt an.

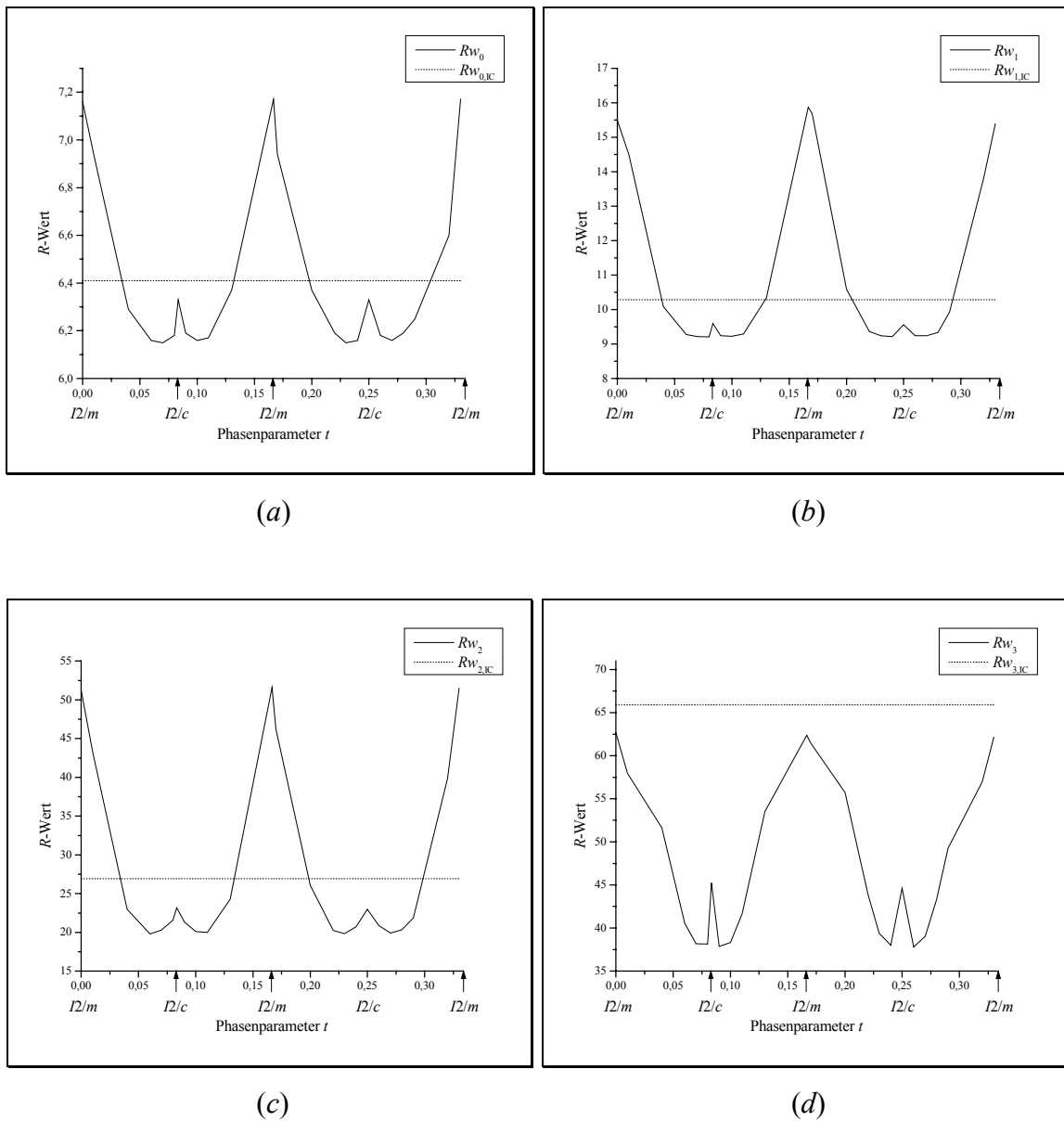


Abbildung 27: Abhängigkeit der R -Werte (in %) von dem Phasenparameter t für die Anpassung des Strukturmodells an die einzelnen Reflexgruppen: an die Hauptreflexe (a), an die Satellitenreflexe erster Ordnung (b), an die Satelliten zweiter (c) und dritter Ordnung (d). Die gestrichelte Linie gibt den Gütefaktor für die Anpassung ohne fixierten Phasenreferenzpunkt an.

In Tabelle 4 sind die Gütefaktoren für die Verfeinerung des Strukturmodells *Modell 2* bei den Werten $t = 0$, $t = 0,07$ und $t = \frac{1}{12}$ zusammengestellt. Ein Vergleich der Gütefaktoren mit ähnlichen modulierten Strukturen aus der Literatur belegt,^[43, 190] dass die R -Werte für das Modell in der Raumgruppe $I2$ durchaus realistisch sind.

Tabelle 4: Vergleich der Gütefaktoren für das Strukturmodell *Modell 2* in den drei möglichen Raumgruppen für die 3×2 -fache Überstruktur.

	$t = 0$	$t = 0,07$	$t = 0,08\bar{3} = \frac{1}{12}$
Raumgruppe der Überstruktur	$I2/m$	$I2$	$I2/c$
$R(\text{alle}) / R(\text{beob.})$ für alle Reflexe (%)	24,33 / 23,40	11,89 / 11,16	12,51 / 12,33
$m = 0$	5,58 / 5,55	4,64 / 4,61	4,97 / 4,94
$ m = 1$	16,00 / 15,94	8,79 / 8,75	9,81 / 9,79
$ m = 2$	51,48 / 50,85	19,43 / 19,01	24,10 / 23,90
$ m = 3$	81,90 / 75,24	32,83 / 32,25	32,69 / 31,81
$R_w(\text{alle}) / R_w(\text{beob.})$ für alle Reflexe (%)	18,78 / 18,78	9,87 / 9,87	11,30 / 11,30
$m = 0$	6,83 / 6,83	5,98 / 5,98	6,35 / 6,35
$ m = 1$	15,75 / 15,74	8,70 / 8,70	9,58 / 9,58
$ m = 2$	51,84 / 51,80	19,47 / 19,45	23,39 / 23,39
$ m = 3$	63,51 / 63,45	37,63 / 37,57	45,14 / 45,13

Die Gütefaktoren R und R_w für den gesamten Datensatz sind für das Strukturmodell in $I2/c$ bei den Werten $t = \frac{1}{12}$ und $t = \frac{1}{4}$ nur um etwa 1 % höher als für das Strukturmodell in $I2$. Dies impliziert, dass die Abweichung von der Centrosymmetrie sehr gering sein muss. Die Anpassung an die Hauptreflexe ist in der Raumgruppe $I2/c$ nur unwesentlich schlechter als in der Raumgruppe $I2$. Zudem gab es bei der Verfeinerung der gemittelten Struktur keine zwingenden Gründe für einen translationengleichen Symmetrieabbau von $C2/m$ nach $C2$. Die Symmetrie des intensitätsgewichteten reziproken Gitters der Hauptreflexe ist centrosymmetrisch und mit der Punktgruppe $2/m$ gut im Einklang. Lediglich einige Reflexe durchbrechen diese Laue-Symmetrie systematisch und erfüllen nur die Punktgruppensymmetrie $\bar{1}$. Da die Intensitätsverteilung in den Hauptreflexen und in den Satellitenreflexen nicht unabhängig voneinander ist, kann dies als ein Hinweis auf eine Symmetrierniedrigung der Punktsymmetrie $2/m$ durch die Modulationswelle gewertet

werden. Die Informationen über einen Symmetrieabbau in der Tieftemperaturstruktur von **1** muss daher überwiegend in den intensitätsschwachen Satellitenreflexen enthalten sein, was sich in der deutlich schlechteren Anpassung des Strukturmodell in $I2/c$ an die Intensitäten der Satelliten zweiter und dritter Ordnung zeigt. Bei der Verfeinerung der centrosymmetrischen Strukturmodelle in den Raumgruppen $I2/m$ und $I2/c$ macht sich die schlechte Anpassung vor allem durch physikalisch unsinnige Werte für die Fourier-Koeffizienten der dritten harmonischen Modulationswellen bemerkbar.

Die Unterteilung von modulierten Strukturen aufgrund des Verhältnisses der Translationsperioden zur Modulationsperiode in inkommensurabel und kommensurabel modulierte Strukturen ist eine reine Formalität. Da die Inkommensurabilität einer Größe nicht gemessen werden kann, muss der irrationale Wert einer Komponente des q -Vektors immer mit einer rationalen Zahl im Rahmen der Messgenauigkeit angenähert werden. In der Praxis kann somit, wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt, keine klare Trennlinie zwischen inkommensurabel und kommensurabel modulierten Strukturen gezogen werden.^[114] Aus diesem Grund ist die Verfeinerung von Strukturen kritisch, bei denen die rationale Komponente des q -Vektors einen großen ganzzahligen Nenner besitzt und somit kein kleiner Teiler des Basisvektors in Modulationsrichtung ist.^[185, 191] Die Verfeinerung solcher Strukturen konvergiert ohne festgelegten Phasenreferenzpunkt t meist bei deutlich niedrigeren Gütefaktoren. Daher sind solche Strukturen trotz der kommensurablen Komponente im q -Vektor eher ohne festgelegten Phasenreferenzpunkt t und somit als inkommensurabel modulierte Strukturen zu beschreiben.^[114]

3.3.4.4 Untersuchung eines möglichen Symmetrieabbaus

Analysiert man die Laue-Symmetrie der Satellitenreflexe genauer, so stellt man fest, dass die Intensitätsverteilung in den Satellitenreflexen von der Symmetrie $2/m$ abweicht und besser mit der Punktsymmetrie 2 in Einklang ist. In dem gesamten Datensatz wird diese Abweichung aber durch die centrosymmetrische Intensitätsverteilung in den starken Hauptreflexen überdeckt.

Um zu klären, ob die modulierte Struktur im vierdimensionalen Überraum besser in der acentrischen Untergruppe $C2(0, \beta, \frac{1}{2})0$ zu beschreiben ist, werden die Symmetriestrektionen für die Modulationsparameter in dem Strukturmodell *Modell 2*

entsprechend der Punktgruppensymmetrie 2 verringert. Für Ortskoordinaten und die thermischen Auslenkungsparameter bleiben aber die Symmetriebeschränkungen entsprechend der Symmetrie $C2/m$ erhalten, da in der gemittelten Struktur keine Abweichung von der Centrosymmetrie festgestellt werden konnte. Die Anzahl der zu verfeinernden Parameter erhöht sich damit um 22 weitere Modulationsparameter auf insgesamt 98. Für die Verfeinerung in der acentrischen Überraumgruppe $C2(0, \beta, \frac{1}{2})$ wird der Fourier-Koeffizient $u_{y,m=1}^c$ für die Modulationswelle des Rhodiumatoms auf Null gesetzt, um die Phase der Modulationswelle entlang \mathbf{b} zu fixieren.^[192] Sukzessiv werden nacheinander die Fourier-Koeffizienten für die displaziven Modulationswellen der beiden Komplexionen und für die Besetzungsfaktormodulation des Perchlorations eingeführt. Das Perchloration befindet sich nun in allgemeiner Lage, wodurch prinzipiell alle sechs Fourier-Koeffizienten einer harmonischen Modulationswelle verfeinert werden müssen. Wegen dem rationalen Wert der Komponente β im q -Vektor werden die Intensitäten der Reflexe $(hkl3)$ und $(hk + 2l + 3\bar{3})$ auf den selben Punkt im dreidimensionalen Beugungsbild projiziert. Für die dritte harmonische Welle in der Modulationsfunktion des Perchloratanions sind der Sinus-Term und der Cosinus-Term dadurch völlig voneinander abhängig, so dass immer nur die Amplitude eines Terms frei verfeinert werden kann.^[159, 192] Um Parameterkorrelationen zwischen diesen Termen zu vermeiden, werden daher für die dritte harmonische Auslenkungswelle des Perchlorats nur die Fourier-Koeffizienten $u_{y,m=3}^{s,Trans}$, $u_{x,m=3}^{c,Trans}$, $u_{z,m=3}^{c,Trans}$, $u_{x,m=3}^{s,Rot}$, $u_{z,m=3}^{s,Rot}$ und $u_{y,m=3}^{c,Rot}$ in der Verfeinerung frei gegeben. Die Anpassung in der Überraumgruppe $C2(0, \beta, \frac{1}{2})$ konvergiert ohne festen Phasenreferenzpunkt t bei etwas niedrigeren Gütefaktoren im Vergleich zu der Verfeinerung in $C2/m(0, \beta, \frac{1}{2})$. Allerdings treten nun einige Korrelationen zwischen den Modulationsparametern des Perchloratanions auf, so dass nur nach Einführen eines Dämpfungsfaktors die Verfeinerung konvergiert. Auffallend ist, dass einige der neu eingeführten Fourier-Koeffizienten im Rahmen ihrer Standardabweichung gleich Null sind. Die R -Werte für die Verfeinerung des Strukturmodells in der acentrischen Überraumgruppe $C2(0, \beta, \frac{1}{2})$ betragen $R = 12,75\%$ und $R_w = 12,08\%$ für den gesamten Datensatz. Für die Anpassung an die Hauptreflexe ergeben sich R -Werte von $R_0 = 4,69\%$ und $R_{w0} = 6,10\%$. Für die Anpassung an die Satelliten betragen die Gütefaktoren $R_1 = 10,02\%$ und $R_{w1} = 9,58\%$, $R_2 = 20,76\%$ und $R_{w2} = 20,32\%$, $R_3 = 62,42\%$ und $R_{w3} = 58,42\%$.

Bei dem Versuch, den Phasenreferenzpunkt t für das Modell in der Überraumgruppe $C2(0, \beta, \frac{1}{2})$ durch eine vergleichende Verfeinerung zu bestimmen, können die

Modulationsparameter nur einzeln nacheinander verfeinert werden, um Korrelationseffekte zu unterdrücken. In den Strukturmodellen für die verschiedenen Werte von t kommt es zu strukturell unsinnigen interatomaren Abständen. Dies belegt, dass eine Beschreibung der modulierten Struktur in der Untergruppe $C2(0, \beta, \frac{1}{2})$ zu keinem sinnvollen Ergebnis führt. Offensichtlich wird die modulierte Struktur von **1** besser in der centrosymmetrischen Überraumgruppe $C2/m(0, \beta, \frac{1}{2})$ beschrieben. Die dreidimensionale Raumgruppe der Überstruktur ist hingegen acentrisch.

Modellhaft betrachtet, würde ein Symmetrieabbau entsprechend der Untergruppe $C\bar{1}(0, \beta, \frac{1}{2})$ ein Strukturmodell ergeben, wie man es für eine ausgefrorene Gitterschwingung am ehesten erwarten würde. Durch den Wegfall der zweizähligen Achse und der Spiegelebene könnten die Oktaeder aus der a,c -Ebene gegen die b -Achse verkippt werden. Die Verfeinerung in der Untergruppe $C\bar{1}(0, \beta, \frac{1}{2})$ führt allerdings zu deutlich schlechteren Gütefaktoren.

In der acentrischen Untergruppe $Cm(0, \beta, \frac{1}{2})$ wird bei der Verfeinerung keine Konvergenz erreicht. Dies war zu erwarten, da bei der Beschreibung der Überstruktur in der Überraumgruppe $C2/m(0, \beta, \frac{1}{2})$ die Spiegelebene nur für einige t -Werte als lokales Symmetrieelement erhalten bleibt (s. Kapitel 3.3.4.3).

3.3.5 Die Beschreibung der kommensurabel modulierten Kristallstruktur

Die Symmetrie der eindimensional kommensurabel modulierten Tieftemperaturstruktur von **1** lässt sich im (3+1)-dimensionalen Überraum am besten mit der Überraumgruppe $C2/m(0, \beta, \frac{1}{2})$ beschreiben. Die Darstellung der modulierten Struktur basiert auf den Ortskoordinaten der gemittelten Struktur. Zusammen mit den Modulationsfunktionen können die Positionen der Atome in der modulierten Struktur gemäß Gleichung (9) ermittelt werden. Durch eine Verdoppelung der Translationsperiode in c -Richtung wurde die rationale, temperaturunabhängige Komponente im q -Vektor eliminiert. Dadurch sind die Modulationsfunktionen zweier symmetrieäquivalenter Atome, die in der gemittelten Struktur durch eine Verschiebung um den Betrag von c entlang [001] ineinander überführt werden können, um π phasenverschoben (vgl. Tabelle 2). Die Ortskoordinaten \bar{x}_i ($i = 1, 2, 3$) beziehen sich daher bei der Überraumbeschreibung auf eine Pseudoelementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 13,137(3) \text{ \AA}$, $b = 8,353(2) \text{ \AA}$, $C = 2c = 10,946(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 102,40(3)^\circ$. Diese Pseudoelementarzelle repräsentiert in der modulierten Struktur die zweidimensionale Translationssymmetrie parallel der a, c -Ebene.

Der rationale Wert der temperaturabhängigen Komponente β des q -Vektors bei 170 K und die deutliche Abhängigkeit der Gütefaktoren von dem Phasenreferenzpunkt t führen zu der Schlussfolgerung, dass die modulierte Tieftemperaturstruktur von **1** bei 170 K als 3×2 -fache Überstruktur mit einem festen Phasenparameter t zu beschreiben ist.

Die Auslenkung eines Atoms ν aus seiner mittleren Lage hängt von dem Argument $\bar{x}_{4,\nu}$ der Modulationsfunktion $\mathbf{u}_\nu(\bar{x}_{4,\nu})$ ab und ist somit eine Funktion der Variablen t . Die Strukturparameter der modulierten Struktur und die daraus abgeleiteten Größen werden daher in einem Diagramm gegen t aufgetragen. Wegen der Kommensurabilität treten bei einem fest gewählten Phasenreferenzpunkt t nach Gleichung (77) nur drei Argumente $\bar{x}_{4,\nu}$ in den Modulationsfunktionen $\mathbf{u}_\nu(\bar{x}_{4,\nu})$ auf.

In dem vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass die beste Anpassung des Strukturmodells an die Reflexintensitäten bei den Werten $t = 0,07$, $t = 0,10$, $t = 0,24$ und $t = 0,26$ erreicht wird. Ein Vergleich der Ortskoordinaten und der Modulationsparameter zeigt,

dass diese vier Strukturmodelle im Rahmen der Standardabweichung identisch sind. Im Folgenden wird daher der Phasenreferenzpunkt bei $t = 0,07$ fixiert. Als Argument $\bar{x}_{4,\nu}$ in den Modulationsfunktionen treten deshalb die Werte:

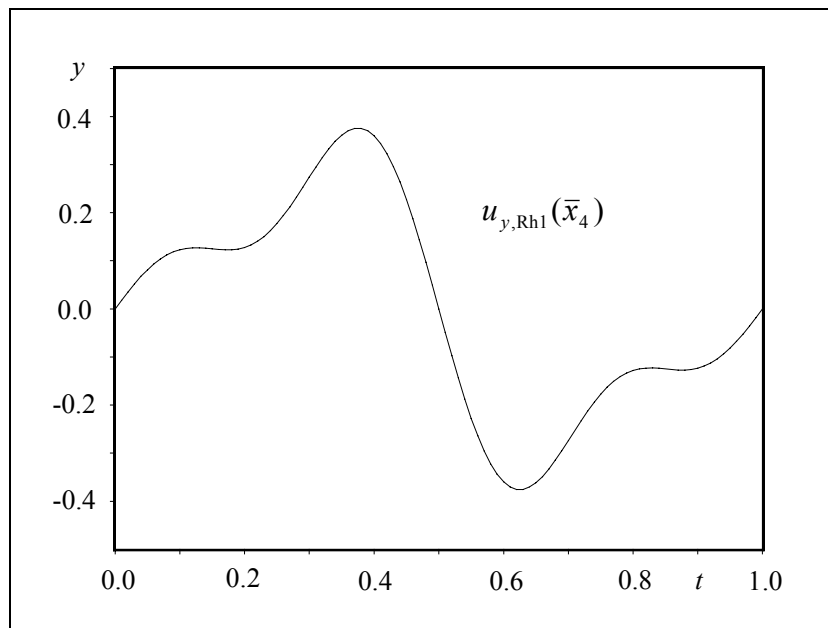
$$\bar{x}_{4,\nu} = \mathbf{q} \cdot \bar{\mathbf{r}}_{\nu} + 0,07 + n \cdot \frac{1}{3} \quad \text{mit } n = 0, 1, 2 \quad (83)$$

auf. Der Schnitt durch die vierdimensionale Struktur bei einem dieser drei Werte ergibt die dreidimensionale Tieftemperaturstruktur von **1** als 3×2 -fache Überstruktur. Die drei möglichen Schnitte durch den vierdimensionalen Überraum sind aufgrund der Kommensurabilität der Modulationswelle und der daraus resultierenden Translationssymmetrie der dreidimensionalen Struktur identisch. Die unterschiedlichen Schnitte bei $t = 0,07 + n \cdot \frac{1}{3}$ entsprechen lediglich einer Ursprungsverschiebung entlang \mathbf{e}_4 . Die Atomparameter der Überstruktur lassen sich daher aus den entsprechenden t -Diagrammen bei den Werten $t = 0,07$, $t = 0,40\bar{3}$ und $t = 0,73\bar{6}$ ablesen. Dies soll am Beispiel des Rhodiumatoms Rh1 und des Chloratoms Cl1 verdeutlicht werden.

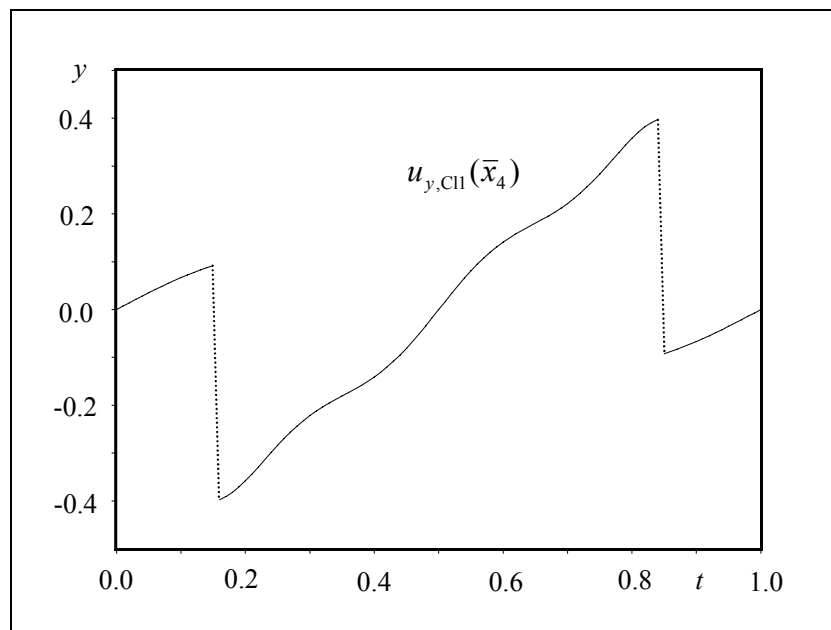
Ein bestimmter Wert von t legt nach Gleichung (18) die Koordinaten aller Atome in der betrachteten Pseudoelementarzelle fest. Die Variable $t = \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} + 0,07$ kann als kontinuierliche Nummerierung der aufeinander folgenden Pseudoelementarzellen (mit den Gitterkonstanten a , b , $C = 2c$) entlang \mathbf{e}_4 verstanden werden.^[103] Die Pseudoelementarzelle mit $\mathbf{n} = 0$ befindet sich im Ursprung des Koordinatensystems, der für die kommensurabel modulierte Struktur von **1** bei $t = 0,07$ liegt. In dieser Pseudoelementarzelle befinden sich die Atome nicht mehr auf ihren mittleren Positionen $\bar{\mathbf{r}}_{\nu}$ wie in der gemittelten Struktur, sondern sind nach Gleichung (9) um den Wert von $\mathbf{u}_{\nu}(\bar{x}_{4,\nu}) = \mathbf{u}_{\nu}(\mathbf{q} \cdot \bar{\mathbf{r}}_{\nu} + 0,07)$ ausgelenkt. Die Größe der Auslenkung kann bei $t = 0,07$ aus dem t -Diagramm abgelesen werden.

In Abbildung 28 ist die t -Abhängigkeit der y -Koordinate der Atome Rh1 und Cl1 dargestellt. Für Atome auf $2/m$ -Lagen können aufgrund der Symmetriestriktionen nur die y -Koordinaten moduliert sein (s. Kapitel 3.3.3.2). Die Auslenkung des Rhodiumatoms erfolgt daher ausschließlich parallel zur monoklinen b -Achse. Bei $t = 0,07$ findet man für das Rhodiumatom eine Auslenkung von $0,10 \text{ \AA}$. In der Pseudoelementarzelle bei $\mathbf{n} = 0$ besitzt daher das Rhodiumatom Rh1, das in der gemittelten Struktur im Ursprung liegt, die fraktionalen Koordinaten $(0, 0,012, 0)$. Alle übrigen Rhodiumlagen in dieser Elementarzelle können mit den in Tabelle 2 zusammengestellten Symmetrieoperationen erzeugt werden. So wird zum Beispiel das in c -Richtung unmittelbar benachbarte, symmetrieäquivalente Rhodiumatom über die Zentrierung $\{(1,1)|(0, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})\}$, die durch die rationale Komponente im q -Vektor hervorgerufen wird, um $-0,29 \text{ \AA}$ ($t = 0,07 + \frac{1}{2}$) entlang $[010]$ ausgelenkt. Dieses Rhodiumatom liegt in der Pseudoelementarzelle bei $\mathbf{n} = 0$ daher auf der Position $(0, -0,035, \frac{1}{2}) = (0, 0,965, \frac{1}{2})$.

Das Chloratom erfährt in der Pseudoelementarzelle bei $\mathbf{n} = 0$ eine Auslenkung um $y = 0,05 \text{ \AA}$. Da das Chloratom in der gemittelten Struktur auf einer Spiegelebene liegt, können auch die x - und z -Koordinaten von der Modulation betroffen sein. Wie aus Abbildung 29 entnommen werden kann, führt die Modulation in diesen beiden Richtungen zu den absoluten Koordinaten $x = -0,23 \text{ \AA}$ und $z = -0,05 \text{ \AA}$. Daher findet man dieses Chloratom in der Pseudoelementarzelle bei $\mathbf{n} = 0$ auf der Position $(0,325, 0,006, 0,274)$.

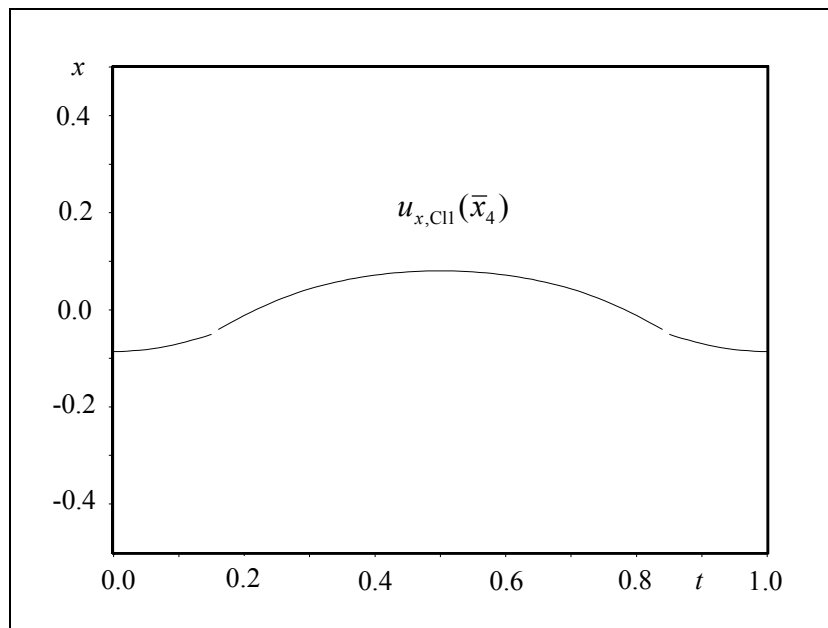


(a)

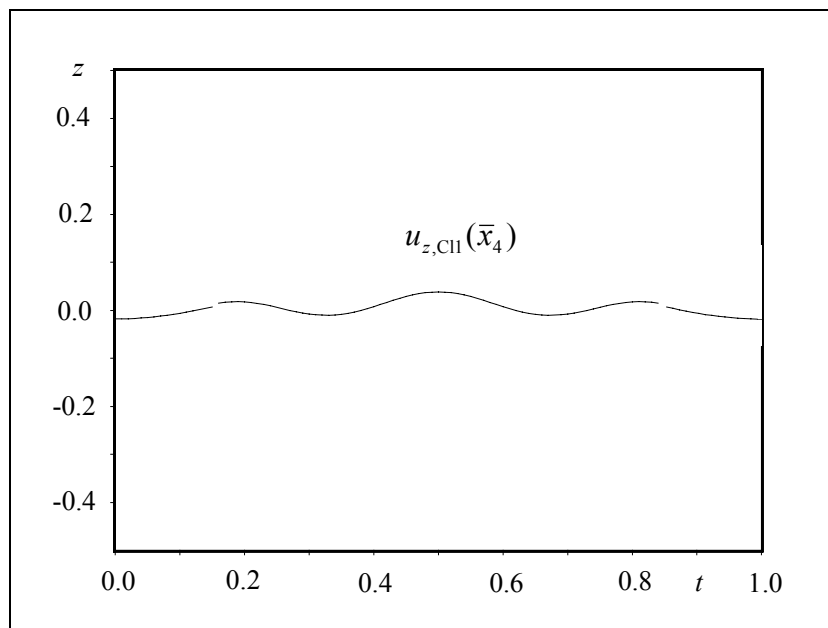


(b)

Abbildung 28: Abhängigkeit der y -Koordinate des Rhodiumatoms Rh1 (a) und des Chloratoms Cl1 (b) von der Variablen t . Die Angabe der Auslenkung erfolgt in absoluten Koordinaten (in Å) bezogen auf die Achsen der Pseudoelementarzelle mit den Gitterkonstanten a , b und $C = 2c$. Die Sprungstellen in dem Verlauf der Modulationswelle für das Atom Cl1 sind eine Folge der Modulation des Besetzungsfaktors für das Perchloration. An den Sprungstellen wechselt die Orientierung des Perchlorations.



(a)

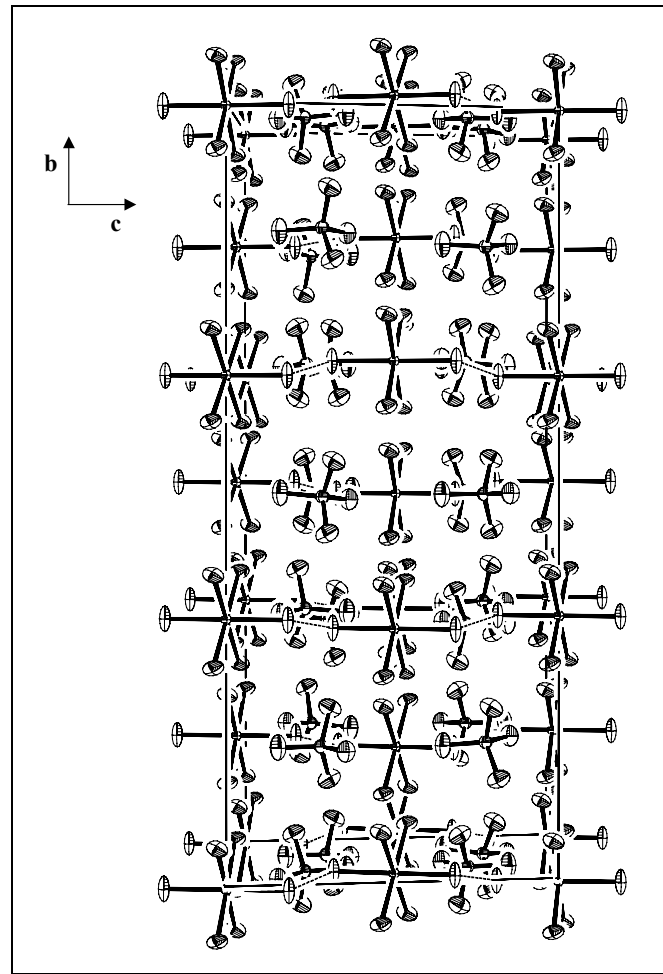


(b)

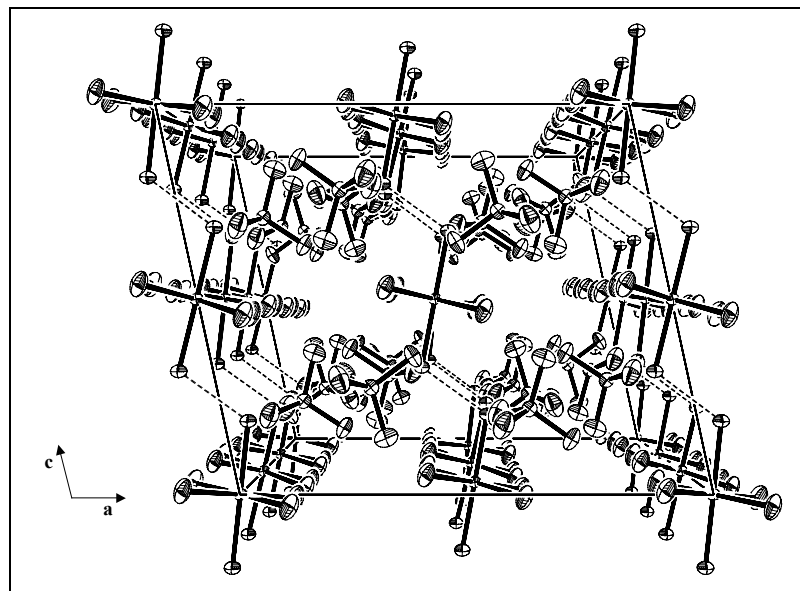
Abbildung 29: Abhängigkeit der x -Koordinate (a) und z -Koordinate (b) für das Chloratom ClI von der Variablen t . Die Angabe der Auslenkung erfolgt in absoluten Koordinaten (in Å) bezogen auf die Achsen der Pseudoelementarzelle mit den Gitterkonstanten a , b und $C = 2c$. Die Sprungstellen in dem Verlauf der Modulationswellen sind eine Folge der Modulation des Besetzungsfaktors für das Perchloration. An den Sprungstellen wechselt die Orientierung des Perchlorations.

Geht man zu der benachbarten Pseudoelementarzelle in b -Richtung über, ist $\mathbf{n} = \mathbf{b}$. Nach Gleichung (83) bedeutet dies eine Verschiebung des Ursprungs entlang \mathbf{e}_4 um $\frac{1}{3}$ auf $t = 0,40\bar{3}$. Ein Wechsel zu einer benachbarten Pseudoelementarzelle in Richtung des Modulationswellenvektors entspricht somit immer einem Sprung in t um den Betrag $t = \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} + 0,07$. Deshalb liegen die Situationen, die im t -Diagramm benachbart sind, niemals nebeneinander in benachbarten Pseudoelementarzellen vor. Die Koordinaten aller Atome sind in der Pseudoelementarzelle mit $\mathbf{n} = \mathbf{b}$ bei dem Wert $t = 0,40\bar{3}$ aus den t -Diagrammen abzulesen. Das kristallographisch unabhängige Rhodiumatom besitzt nun die fraktionellen Koordinaten $(0, 0,347, 0)$. Das Chloratom befindet sich nun auf der Position $(0,348, 0,984, 0,279)$. Wechselt man zu der benachbarten Pseudoelementarzelle in $[0\bar{1}0]$ -Richtung, findet man die Koordinaten im t -Diagramm bei $t = -0,26\bar{3} = 0,73\bar{6}$. Wegen der dreidimensionalen Translationssymmetrie in der kommensurabel modulierten Struktur entspricht die Situation in der Pseudoelementarzelle bei $\mathbf{n} = -\mathbf{b}$ der in der Pseudoelementarzelle bei $\mathbf{n} = 2\mathbf{b}$. Identische Situationen herrschen somit auch in den Pseudoelementarzellen bei $\mathbf{n} = 0$ und $\mathbf{n} = 3\mathbf{b}$.

Die Elementarzelle der 3×2 -fachen Überstruktur von $\mathbf{1}$ kann man sich somit aus den drei Pseudoelementarzellen, die man bei $\mathbf{n} = 0$ ($t = 0,07$), $\mathbf{n} = \mathbf{b}$ ($t = 0,40\bar{3}$) und $\mathbf{n} = 2\mathbf{b}$ ($t = 0,73\bar{6}$) findet, zusammengesetzt denken. Um die fraktionellen Koordinaten für die 3×2 -fache Überstruktur zu erhalten, müssen die absoluten Koordinaten für die Auslenkung in $[010]$ -Richtung lediglich auf die B -Achse der Überstrukturzelle mit $\mathbf{B} = 3\mathbf{b}$ bezogen werden. In Abbildung 30 und Abbildung 31 ist die Elementarzelle der 3×2 -fache Überstruktur von $\mathbf{1}$ dargestellt. Diese Struktur soll im Folgenden diskutiert werden.

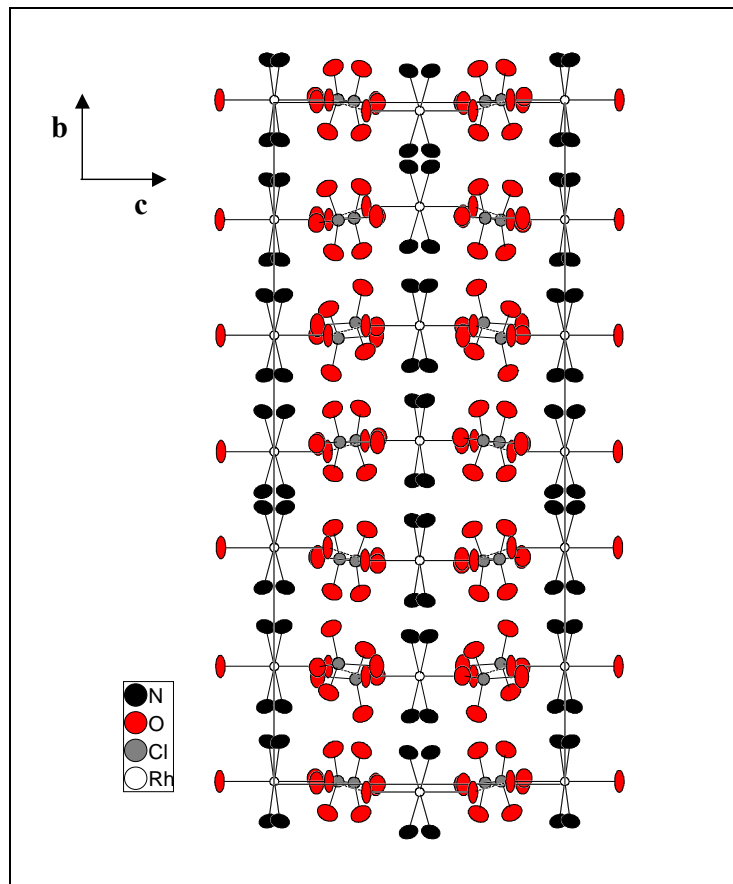


(a)

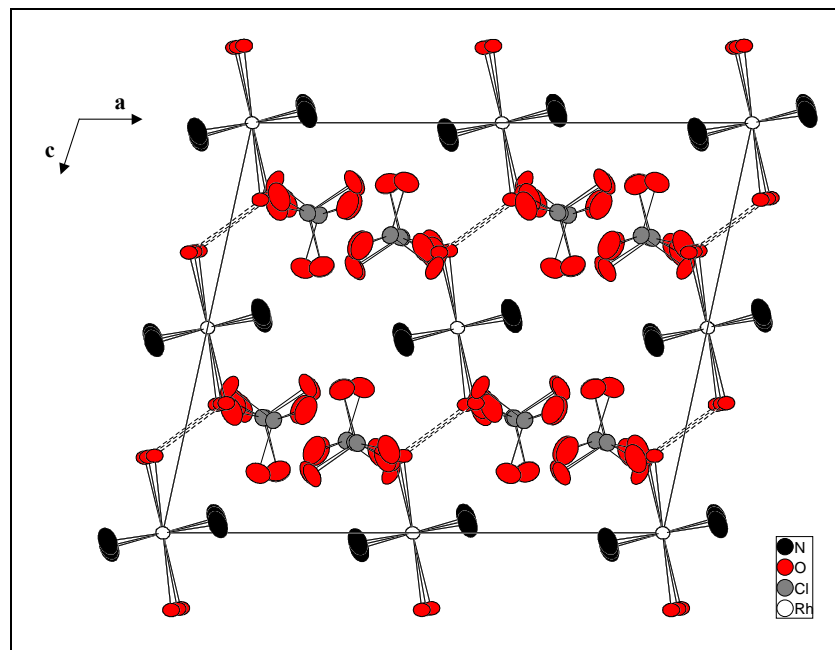


(b)

Abbildung 30: Elementarzelle der 3×2 -fachen Überstruktur von **1** mit Blickrichtung entlang $[100]$ (a) und $[010]$ (b). Die Wasserstoffbrückenbindungen in den $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Einheiten sind gestrichelt eingezeichnet. Die Ellipsoidflächen repräsentieren Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50 %.



(a)



(b)

Abbildung 31: Projektion der Elementarzelle der 3×2 -fachen Überstruktur von **1** entlang $[100]$ (a) und $[0\bar{1}0]$ (b) ohne perspektivische Verzerrung. Die Wasserstoffbrückenbindungen in den $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Einheiten sind gestrichelt eingezeichnet.

In der C -zentrierten gemittelten Struktur befindet sich das kristallographisch unabhängige Rhodiumatom des *trans*-Tetraamminaquahydroxorhodium(III)-Kations auf einer $2/m$ -Lage im Ursprung und das Sauerstoffatom O1 liegt in der Spiegelebene. Aus Abbildung 30 und Abbildung 31 ist gut zu erkennen, dass die Komplexkationen in der 3×2 -fache Überstruktur in b -Richtung ausgelenkt sind. Die Auslenkungen erfolgen bedingt durch die Wahl des Phasenreferenzpunktes bei $t = 0,07$ so, dass die Spiegelebenen bei $0B$, $\frac{1}{4}B$, $\frac{1}{2}B$ und $\frac{3}{4}B$ verloren gehen. Die zweizähligen Achsen hingegen sind unabhängig von der Wahl des Ursprungs entlang e_4 und bleiben erhalten (s. Kapitel 3.3.4.3). Die dreidimensionale Raumgruppe der Überstruktur ist somit $I2$. Blickt man entlang $[010]$ auf die Elementarzelle der Überstruktur, ist kaum etwas von der Modulation der Komplexkationen zu sehen. Lediglich die leichte Verdrehung der Oktaeder gegeneinander um die b -Achse und die beiden Orientierungen der Perchloratanionen sind zu erkennen. Dies bestätigt die Annahme, dass sich die Auslenkungsmodulation überwiegend als Longitudinalwelle entlang der Modulationsrichtung durch den Kristall fortsetzt (s. Kapitel 3.2).

Die Elementarzelle der Überstruktur enthält 54 kristallographisch unabhängige Atome. Drei kristallographisch unabhängige Rhodiumatome liegen auf der zweizähligen Drehachse, die durch den Ursprung geht (Wyckoff-Notation: $2a$), drei auf der zweizählige Achse bei $(\frac{1}{2}, y, 0)$ (Wyckoff-Notation: $2b$). Alle anderen unabhängigen Atome befinden sich in allgemeinen Lagen (Wyckoff-Notation: $4c$). Die Atomparameter dieser Lagen können aus den Ortskoordinaten und den Modulationsparametern der sieben kristallographisch unabhängigen Atome der gemittelten Struktur über die in Tabelle 2 aufgelisteten Transformationsvorschriften erzeugt werden.

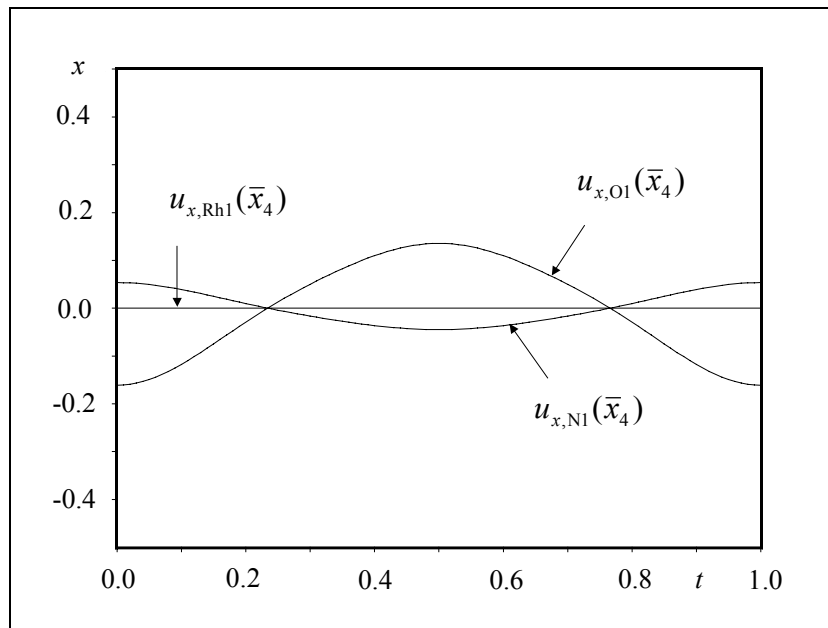
Abbildung 32 zeigt die Modulationsfunktionen der fraktionellen Koordinaten der Atome Rh1, N1 und O1. Die größten Amplituden treten in b -Richtung auf (s. Abbildung 28). Die drei Atome werden dabei entlang $[010]$ gleich stark ausgelenkt, da die displazive Modulation des *trans*-Tetraamminaquahydroxorhodium(III)-Kations als Modulation einer starren Gruppe behandelt wird. Die Modulationsfunktionen $u_{y,O1}(\bar{x}_4)$ und $u_{y,N1}(\bar{x}_4)$ sind daher identisch der in Abbildung 28a dargestellten Modulationsfunktion $u_{y,Rh1}(\bar{x}_4)$ des Rhodiumatoms. In den beiden anderen Raumrichtungen sind die Atome O1 und N1 unterschiedlich stark ausgelenkt. Während das Sauerstoffatom entlang $[100]$ die größte Auslenkung erfährt, tritt die größte Amplitude in der Modulationsfunktion des Stickstoffatoms in $[001]$ -Richtung auf. Die Modulationsfunktion des Rhodiumatoms besitzt keine Beiträge in diesen beiden Richtungen,

da die Fourier-Koeffizienten u_x^s , u_z^s und u_i^c ($i = x, y, z$) wegen der $2/m$ -Symmetrie der Punktgruppe gleich Null sein müssen.

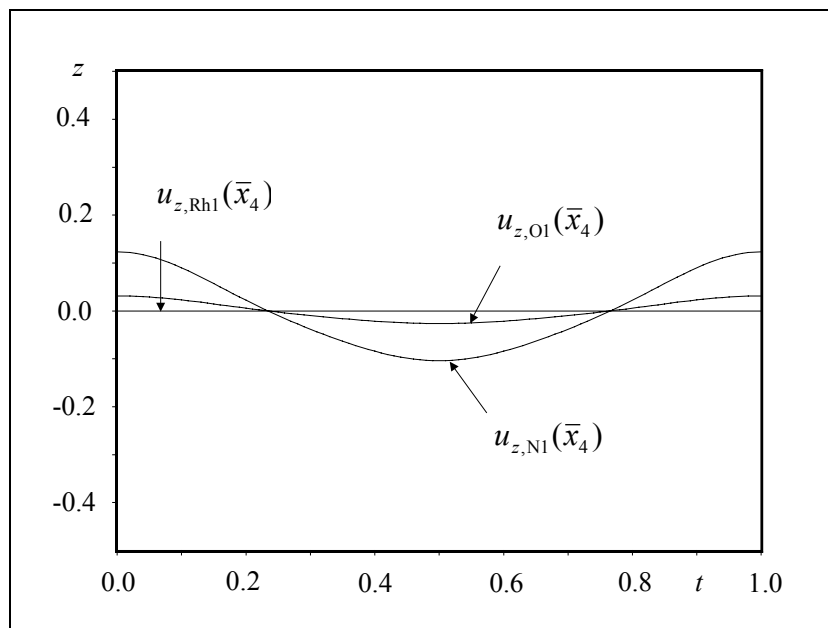
Die Modulationsfunktionen von N1 und O1 verlaufen in b - und c -Richtung gleichphasig. Entlang $[100]$ erfolgen die Auslenkungen gegenphasig. In den Auslenkungen in a - und c -Richtung spiegelt sich der Rotationsanteil $\mathbf{u}_\mu^{Rot}(\bar{x}_4)$ der molekularen Modulationsfunktion wider, der die Drehung des Oktaeders um die b -Achse beschreibt.

Die Modulationsfunktionen der Sauerstoffatome des Perchlorations folgen der Modulation des Chloratoms, die in Abbildung 28b und Abbildung 29 dargestellt sind. Erwartungsgemäß treten die größten Amplituden ebenfalls für die Auslenkungen entlang $[010]$ auf.

Vergleicht man die anisotropen Auslenkungsparameter der Atome in der modulierten Struktur mit denen in der gemittelten Struktur, so zeigt sich, dass die Koeffizienten U_{22} aller Atome in der Überstruktur deutlich kleiner sind. Die Koeffizienten U_{11} und U_{33} der Atome Rh1, O1 und N1 sind unter Berücksichtigung der berechneten Standardunsicherheiten unverändert geblieben. Der Vergleich der anisotropen Auslenkungsparameter verdeutlicht, dass die Modulationsfunktionen die Auslenkungen der einzelnen Atome aus ihren mittleren Lagen genauer beschreiben als das Fehlordnungmodell, welches für die gemittelte Struktur aufgestellt wurde. Für die Atome C11, O2, O3 und O4 des Perchlorations haben sich auch die Koeffizienten U_{11} und U_{33} merklich verringert. Dies ist ein klarer Beleg dafür, dass es angemessen ist, eine Besetzungsfaktormodulation für die beiden Orientierungen des Perchlorations einzuführen. In den anisotropen Auslenkungsparametern der gemittelten Struktur spiegeln sich offensichtlich die Größe der Modulationsamplituden wider. Da die Modulationsamplituden sehr klein sind, können die statischen Auslenkungen der Atome aus ihren mittleren Lagen leicht mit den Koeffizienten des Tensors der anisotropen Schwingungsellipsoide beschrieben werden. Allerdings sind die Fourier-Koeffizienten der Modulationsfunktionen und die anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} zu stark korreliert, um die Modulationsfunktionen nur aus den Hauptreflexen zu bestimmen.^[14] In der Überstruktur sollten die anisotropen Auslenkungsparameter nun nur noch die Beiträge enthalten, die durch die thermische Bewegung der Komplexionen hervorgerufen werden.



(a)



(b)

Abbildung 32: Modulationsfunktionen $u_{i,\nu}(\bar{x}_{4,\nu})$ der unabhängigen Atome des Komplexkations für die x -Koordinaten (a) und z -Koordinaten (b). Die Angabe der Auslenkung erfolgt in absoluten Koordinaten (in Å).

Die Modulation der Ortskoordinaten der Atome bedingt natürlich auch eine Modulation der interatomaren Abstände zwischen den Komplexionen. An den Modulationsfunktionen der interatomaren Abstände kann man daher die wesentlichen Effekte der Modulationswelle erkennen.

Obwohl die Ortskoordinaten des Sauerstoffatoms O1 und des Stickstoffatoms N1 bei der Anpassung des Strukturmodells frei verfeinert wurden, sind die Abstände und Bindungswinkel innerhalb des Komplexkations kaum von der Modulation betroffen, wie aus Abbildung 33 ersichtlich ist. Die Abstände für die Rh-N-Bindungslängen schwanken in Abhängigkeit von t zwischen $2,069(5) \text{ \AA}$ und $2,073(5) \text{ \AA}$, die für die Rh-O-Bindungen zwischen $2,017(5) \text{ \AA}$ und $2,024(6) \text{ \AA}$.

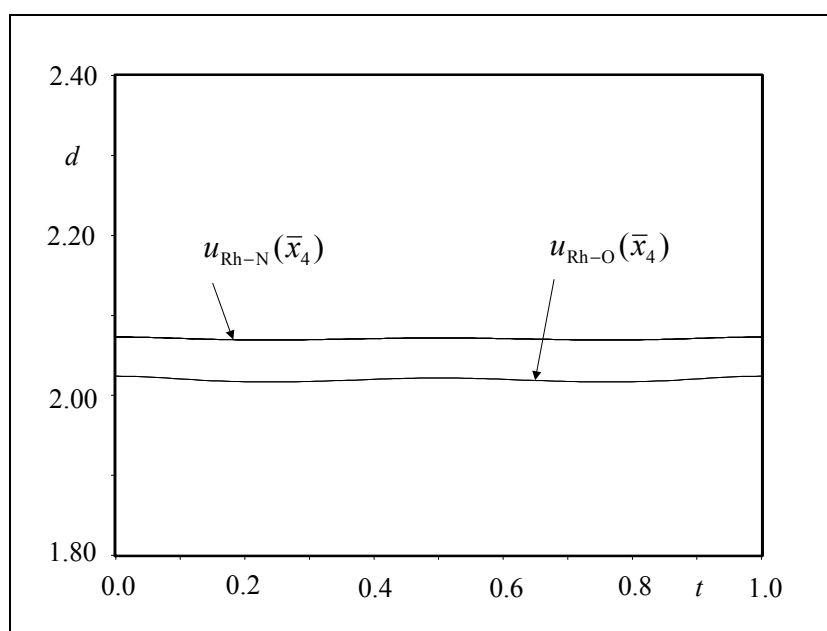


Abbildung 33: Modulationsfunktionen für die Rh-O- und Rh-N-Bindungslänge d in dem *trans*-Tetraamminaquahydroxorhodium(III)-Kation. Die Bindungslängen d sind in \AA angegeben.

In der Überstrukturzelle von **1** findet man drei kristallographisch unabhängige Rh-N-Bindungen mit Abständen von $2,072(5) \text{ \AA}$ ($t = 0,07$), $2,071(5) \text{ \AA}$ ($t = 0,40\bar{3}$) und $2,069(5) \text{ \AA}$ ($t = 0,73\bar{6}$). Die Abstände für die drei unabhängigen Rh-O-Bindungen betragen $2,022(5) \text{ \AA}$, $2,020(5) \text{ \AA}$ und $2,017(5) \text{ \AA}$. Damit sind die drei Rh-N- und Rh-O-Bindungen im Rahmen ihrer Standardabweichung jeweils gleich lang.

Die Abstände und Bindungswinkel in dem Perchloratanion wurden auf die zu erwartenden Werte von $1,44 \text{ \AA}$ und $109,5^\circ$ festgesetzt, um eine Deformation der Tetraedergeometrie zu

verhindern. Eine Verzerrung des Perchlorations durch die Modulation erscheint unter strukturemischen Gesichtspunkten unwahrscheinlich. Zudem können so zuverlässige Aussagen über mögliche Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Perchloratanionen und den Komplexkationen aus den interatomaren Abständen getroffen werden. Auffallend bei der Modulationsfunktion des Besetzungsfaktors der Perchloratlagen ist, dass das Verhältnis der mittleren Besetzung etwa $\frac{2}{3}$ zu $\frac{1}{3}$ ausfällt.

In Tabelle 5 sind die maximalen und minimalen Abstände zwischen den Rhodiumatomen entlang der verschiedenen Raumrichtungen in der kommensurabel modulierten Struktur von **1** zusammengestellt. Die Differenz zwischen dem maximalen und minimalen Abstand ist ein Maß dafür, in wie weit ein Abstand oder eine Bindung von der Modulation beeinflusst wird. Betrachtet man die Abstände zwischen den Rhodiumatomen in der Kristallpackung, so stellt man fest, dass die größten Abstandsänderungen erwartungsgemäß in *b*-Richtung auftreten. In der gemittelten Struktur beträgt der Abstand zwischen zwei Kationen entlang der *b*-Achse 8,353(2) Å. Durch die Modulation werden die Kationen aus ihren mittleren Lagen ausgelenkt, wodurch man in der 3×2 -fachen Überstruktur Abstände zwischen 7,676(2) Å und 8,692(1) Å entlang [010] findet. Deutlich von der Modulation betroffen sind auch die Abstände zwischen Rhodiumatomen, die in der gemittelten Struktur durch die *C*-Zentrierung ineinander überführt werden. Die antiphase Modulation zweier in *c*-Richtung benachbarter Kationen macht sich dagegen weitaus weniger bemerkbar. Entlang [100] bleiben die Abstände zwischen den Komplexkationen unverändert.

Tabelle 5: Ausgewählte Abstände zwischen den Rhodiumatomen in der Tieftemperaturstruktur (in Å).

	<i>Mittelwert</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maximum</i>	<i>Differenz</i>
Rh1-Rh1 <i>i</i>	8,3527(18)	7,676(2)	8,6916(14)	1,0156
Rh1-Rh1 <i>ii</i>	5,4868(2)	5,4725(3)	5,4955(3)	0,0230
Rh1-Rh1 <i>iii</i>	7,7378(13)	7,4505(15)	7,9186(14)	0,4681
Rh1-Rh1 <i>iv</i>	10,2982(10)	10,1615(5)	10,5870(9)	0,4255

(Symmetriecodes (bezogen auf die Pseudoelementarzelle mit den Gitterkonstanten *a*, *b*, *C* = 2*c*):

i: $x_1, x_2 + 1, x_3, x_4$; *ii*: $x_1, x_2, x_3 + \frac{1}{2}, x_4 + \frac{1}{2}$; *iii*: $x_1 + \frac{1}{2}, x_2 + \frac{1}{2}, x_3, x_4$;

iv: $x_1 + \frac{1}{2}, x_2 + \frac{1}{2}, x_3 + \frac{1}{2}, x_4 + \frac{1}{2}$).

Die *trans*-Tetraamminaquahydroxorhodium(III)-Kationen sind entlang der kristallographischen *c*-Achse über verbrückende $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Liganden zu Ketten verknüpft. Durch die Auslenkungsmodulation der Sauerstoffatome wird der O-O-Abstand in der Wasserstoffbrücke der unabhängigen $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Einheit periodisch moduliert. Die Modulationsfunktion für den O-O-Abstand in den $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Brücken ist in Abbildung 34 dargestellt.

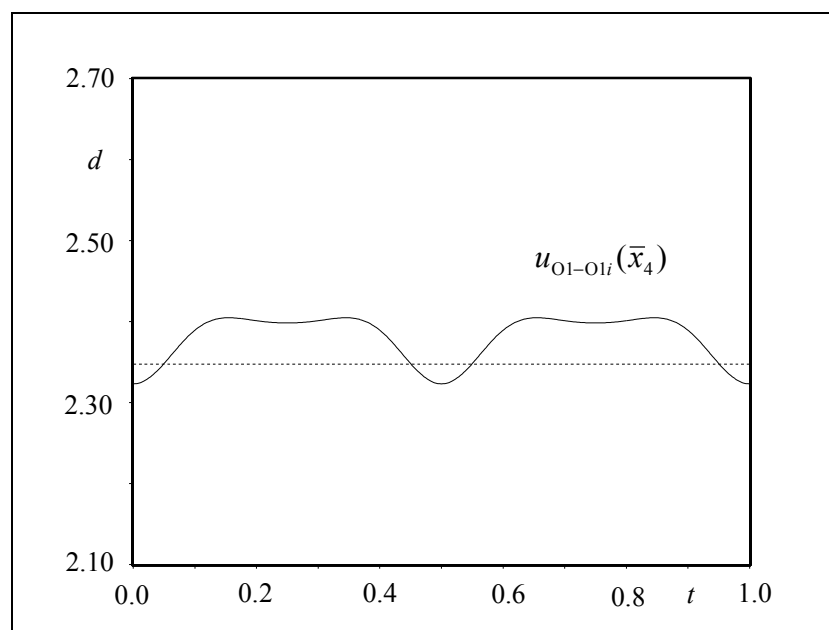


Abbildung 34: Modulationsfunktion für den Abstand d zwischen den Sauerstoffatomen der $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Brücke (in Å). Der Abstand in der gemittelten Struktur ($d = 2,348(7)$ Å; Verfeinerung auf *F*-Basis) ist gestrichelt eingezeichnet. Von Interesse sind nur die Abstände bei den Werten $t = 0,07$, $t = 0,403$ und $t = 0,736$. Alle anderen Abstände auf der Modulationsfunktion sind ohne physikalische Bedeutung für die Überstruktur. (Symmetriecode (bezogen auf die Pseudoelementarzelle mit den Gitterkonstanten a , b , $C = 2c$): i : $-x_1, x_2, -x_3 + \frac{1}{2}, x_4 + \frac{1}{2}$. Der Symmetriecode gilt auch für Abbildung 35 und Tabelle 6.)

In der Überstruktur findet man entlang der Modulationsrichtung drei kristallographisch unabhängige $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Einheiten, wodurch drei verschiedene Ketten aus *trans*-Tetraamminaquahydroxorhodium(III)-Kationen in der Elementarzelle der Überstruktur vorliegen. Die drei verschiedenen Ketten verlaufen entlang der *c*-Richtung und wechseln sich in Modulationsrichtung $[010]$ periodisch ab. Dies soll mit Abbildung 35 veranschaulicht werden. Betrachtet man die Ketten, die parallel der *a,c*-Ebene nebeneinander liegen, so erkennt man, dass in allen Ketten einer Ebene der gleiche O-O-Abstand in den $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Brücken vorliegt.

($t = 0,07$), $2,387(8) \text{ \AA}$ ($t = 0,40\bar{3}$) und $2,403(9) \text{ \AA}$ ($t = 0,73\bar{6}$) sehr kurz. Solche kurzen O-O-Abstände in verbrückenden $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Einheiten sind nur sehr selten in Kristallstrukturen zu beobachten. Vergleichbare Abstände wurden in der Kristallstruktur von *trans*-Aqua-bis(ethylendiamin)hydroxorhodium(III)-diperchlorat^[97] und in einigen zweikernigen Kationen^[83, 193] gefunden. Die ungewöhnlich kurzen O-O-Abstände in der modulierten Struktur von **1** lassen darauf schließen, dass in den $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Einheiten der drei unabhängigen Ketten sehr starke Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen müssen.

Für jede der drei kristallographisch unabhängigen Wasserstoffbrücken findet man eine etwas unterschiedliche elektronische Situation zwischen den Sauerstoffatomen. In Abbildung 36 erkennt man, dass die Elektronendichte zwischen den beiden Sauerstoffatomen in den drei kristallographisch unabhängigen $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Einheiten sehr unsymmetrisch verteilt ist. Bei $t = 0,07$ und $t = 0,40\bar{3}$ haben sich asymmetrische Doppelmaxima ausgebildet. Der Schnitt bei $t = 0,73\bar{6}$ zeigt ein unsymmetrisch verbreitertes Elektronendichtemaximum.

Bei Röntgenbeugungsexperimenten werden Elektronendichteverteilungen bestimmt. Durch eine kovalente Bindung zwischen einem Wasserstoffatom und einem elektronegativeren Atom wird der Schwerpunkt der Elektronendichteverteilung, die die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des einen Elektrons des Wasserstoffatoms repräsentiert, in Richtung des elektronegativeren Bindungspartners verschoben. Die Schwerpunkte von Kern und Elektronenhülle des Wasserstoffatoms fallen somit nicht zusammen. Daher können aus Röntgenbeugungsdaten keine genauen Aussagen über die Position des Protons in einer Wasserstoffbrückenbindung gemacht werden.

Theoretische Studien würden erwarten lassen, dass die Potentialkurven für die zentralen Wasserstoffbrücken aufgrund der ungewöhnlich kurzen O-O-Abstände symmetrischen Einfachminimumspotentialen entsprechen.^[172] Entscheidend für das Ausbilden einer symmetrischen Wasserstoffbrückenbindung ist neben einem sehr kurzen Abstand zwischen Donor- und Akzeptoratom die lokale Symmetrie der unmittelbaren Umgebung einer Wasserstoffbrücke im Kristall. Schon kleine Abweichungen von einer zentrosymmetrischen Umgebung können eine Asymmetrie im Potentialverlauf bewirken. Da die Dynamik des Protons in einer Wasserstoffbrückenbindung mit einem sehr kurzen O-O-Abstand erst bei sehr tiefen Temperaturen nahe 0 K ausfrieren sollte, entspricht der Potentialverlauf in den drei kristallographisch unabhängigen Wasserstoffbrücken in **1** bei 170 K wahrscheinlich einem effektiven Einfachminimumspotential.^[50]

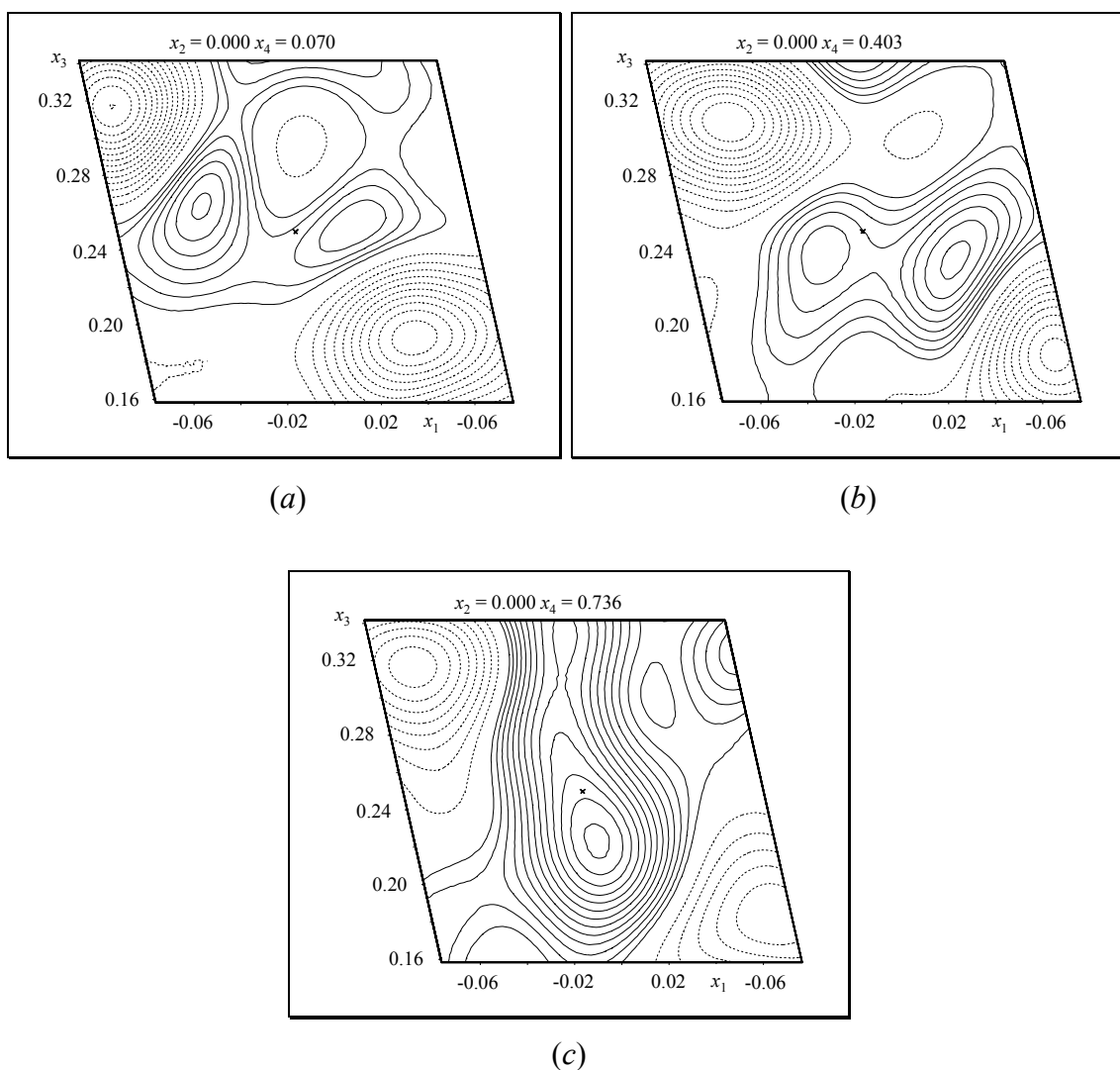
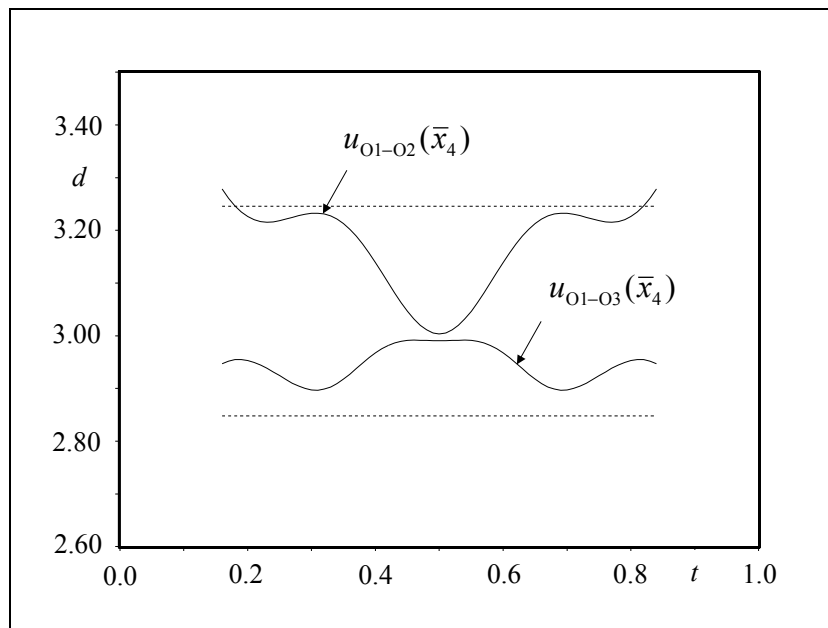


Abbildung 36: Restelextronendichtemaxima im Bereich der zentralen Wasserstoffbrücken in den drei kristallographisch unabhängigen $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Einheiten für $t = 0,07$ (a), $t = 0,40\bar{3}$ (b) und $t = 0,73\bar{6}$ (c) (berechnet mit $F_o - F_c$ -Werten; durchgezogene Höhenlinien: positive Werte, gestrichelte Linien: negative Werte; Schrittweite $0,1 \text{ e}/\text{\AA}^3$). Zur Orientierung ist die Punktlage $(0, 0, \frac{1}{4})$ mit einem Kreuz markiert.

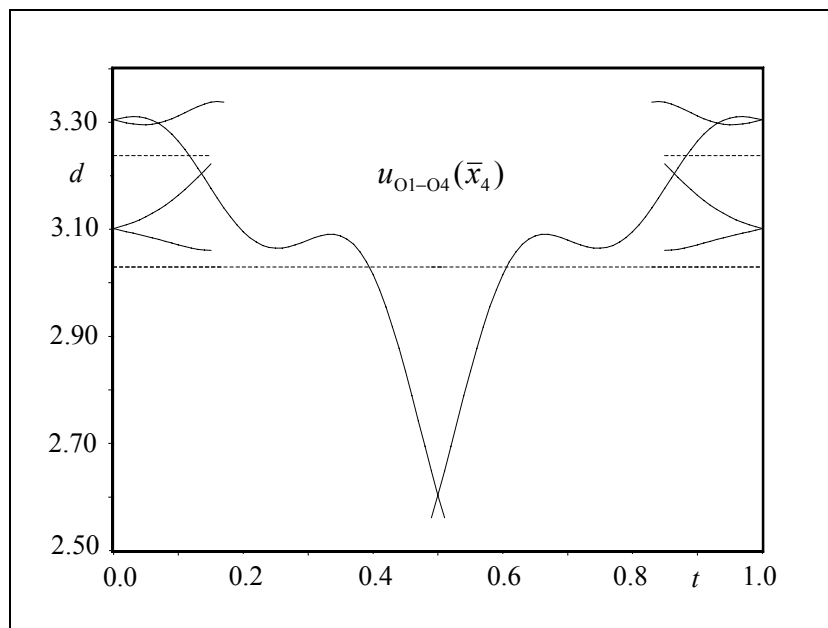
Tabelle 6: Ausgewählte Abstände für das Wasserstoffbrückenbindungssystem in **1** (in Å).

	Mittelwert	Minimum	Maximum	Differenz	$t = 0,07$	$t = 0,40\bar{3}$	$t = 0,73\bar{6}$
O1-O1i	2,380(8)	2,320(10)	2,405(9)	0,065	2,366(10)	2,387(8)	2,403(9)
O1-O2	3,170(15)	3,000(15)	3,280(15)	0,280	3,028(12)	3,174(15)	3,193(8), 3,301(15)
O1-O3	2,946(15)	2,897(15)	2,990(17)	0,093	3,072(15)	2,856(13)	2,810(12), 3,022(15)
O1-O4	3,138(16)	2,561(16)	3,339(15)	0,778	2,701(16), 3,06(4), 3,181(16)	3,036(18), 3,07(2), 3,171(16)	3,04(2), 3,08(2)

In Tabelle 6 sind einige ausgewählte Abstände für das Wasserstoffbrückenbindungssystem in der Tieftemperaturstruktur von **1** zusammengestellt. Abbildung 35 zeigt einen Blick entlang $[00\bar{1}]$ auf das Wasserstoffbrückensystem zwischen den Perchlorationen und den $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Brückenliganden der Komplexkationen. Die O-O-Abstände zwischen den Sauerstoffatomen der Perchlorationen und den $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Brückenliganden liegen mit 2,7 Å und 3,3 Å im Bereich schwacher Wasserstoffbrückenbindungen. Während die beiden unabhängigen Sauerstoffatome O2 und O3 des Perchlorations Wasserstoffbrückenbindungen nur mit den unmittelbar benachbarten $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Einheiten in der a,c -Ebene ausbilden, ist das Sauerstoffatom O4 zusätzlich mit den $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Brücken der entlang $[100]$ benachbarten Ketten über Wasserstoffbrücken verbunden. In Abbildung 37 sind die Modulationsfunktionen der entsprechenden O-O-Abstände zwischen dem Sauerstoffatom O1 und den kristallographisch unabhängigen Sauerstoffatomen des Perchloratians dargestellt. Interessanterweise sind alle drei kristallographisch unabhängigen Sauerstoffatome der Perchloratsplitlage *Lage#1* an Wasserstoffbrückenbindungen zu den $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Brücken beteiligt, während die Perchloratsplitlage *Lage#2* nur über das Sauerstoffatom O4 mit den benachbarten $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Einheiten verbunden ist. Da das tetraedrische Perchloratanion auf der Splitlage *Lage#2* um 180° um die c -Achse gedreht ist, zeigen die Sauerstoffatome O2 und O3 nun von den $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Brücken der benachbarten Ketten weg, so dass diese beiden Sauerstoffatome keine Wasserstoffbrückenbindungen mit den $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Einheiten ausbilden können.



(a)



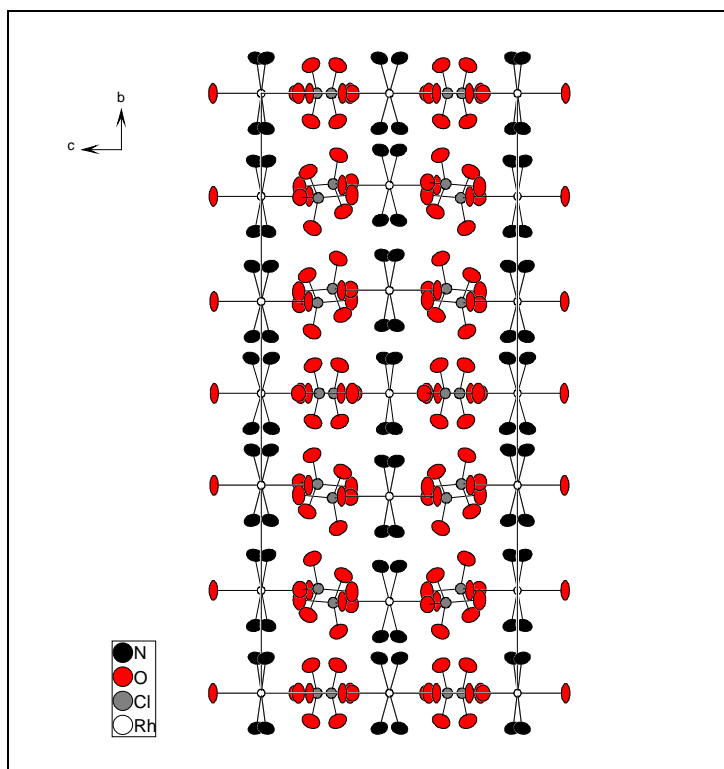
(b)

Abbildung 37: Modulationsfunktionen der O-O-Abstände (d , in Å) zwischen den kristallographisch unabhängigen Sauerstoffatomen des Perchlorations und dem Sauerstoffatom der $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Einheit. Die Abstände in der gemittelten Struktur sind gestrichelt eingezeichnet.

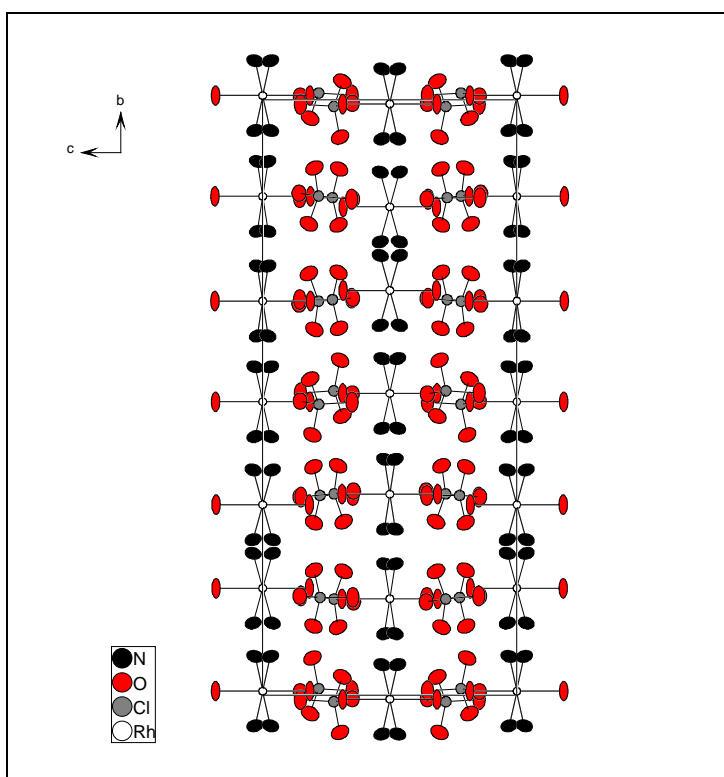
Für mögliche Wasserstoffbrücken zwischen den NH_3 -Liganden und den Perchlorationen findet man in der modulierten Struktur N-O-Abstände zwischen 2,9 Å und 3,4 Å. Diese Wasserstoffbrückenbindungen sind daher als schwach einzustufen. Die möglichen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Perchloratanionen und den Amminliganden der Komplexkationen sind der Übersichtlichkeit wegen in Abbildung 35 vernachlässigt worden.

Wie in Kapitel 3.3.4.3 gezeigt wurde, hängt die Symmetrie der dreidimensionalen Überstrukturbeschreibung einer kommensurabel modulierten Struktur von der Wahl des Phasenreferenzpunktes t ab. Würde man die globale Phase bei $t = 0$, $t = \frac{1}{12}$, $t = \frac{1}{6}$ oder bei $t = \frac{1}{4}$ fixieren, wäre die 3×2 -fache Überstruktur centrosymmetrisch. Die dreidimensionale Raumgruppe der Überstruktur ist bei $t = 0$ und $t = \frac{1}{6}$ $I2/m$; bei $t = \frac{1}{12}$ und $t = \frac{1}{4}$ resultiert die Raumgruppe $I2/c$. In dem Strukturmodell in der Raumgruppe $I2/m$ wechseln sich entlang der B -Achse Spiegelebenen (bei $0B$, $\frac{1}{2}B$) und Diagonaleitpiegelebenen (bei $\frac{1}{4}B$, $\frac{3}{4}B$) mit einer Gleitung entlang der Flächendiagonalen in der a,c -Ebene ab. In der Raumgruppe $I2/c$ findet man Gleitpiegelebenen mit einer Gleitkomponente entlang der c -Achse bei $0B$ und $\frac{1}{2}B$. Bei $\frac{1}{4}B$ und $\frac{3}{4}B$ liegen Gleitpiegelebenen mit einer a -Gleitung vor (s. Abbildung 38).

Unter strukturechemischen Gesichtspunkten unterscheiden sich die centrosymmetrischen Strukturmodelle von dem acentrischen Modell darin, dass in den centrosymmetrischen Modellen die Komplexionen auf den Spiegelebenen und Gleitpiegelebenen liegen, wodurch jeweils nur noch zwei kristallographisch unabhängige Wasserstoffbrückenbindungen auftreten. In den centrosymmetrischen Strukturmodellen liegen somit zwei unterschiedliche Ketten von $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -verbrückten Kationen vor. Die O-O-Abstände in den $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Einheiten betragen in dem Strukturmodell mit der Symmetrie $I2/m$ 2,340(18) Å und 2,404(14) Å. Ein O-O-Abstand von 2,34 Å ist jedoch zu kurz und daher unwahrscheinlich. In dem Modell mit der Raumgruppe $I2/c$ sind die beiden Sauerstoffatome der unabhängigen $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Einheiten 2,377(11) Å und 2,398(12) Å von einander entfernt.



(a)



(b)

Abbildung 38: Strukturmodell in der Raumgruppe $I2/m$ ($t=0$) (a) und $I2/c$ ($t=1/4$) (b).

3.3.6 Konventionelle Verfeinerung als 3×2 -fache Überstruktur

Die modulierte Tieftemperaturstruktur von **1** kann aufgrund der Kommensurabilität der Modulationswelle mit dem Translationengitter prinzipiell in einem dreidimensionalen Raumgruppentyp als 3×2 -fache Überstruktur auf konventionelle Art gelöst und verfeinert werden. Hierzu werden alle Reflexe auf der Basis der *I*-zentrierten Überstrukturzelle ($A = a = 13,137(3) \text{ \AA}$, $B = 3b = 25,058(5) \text{ \AA}$, $C = 2c = 10,945(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 102,40(3)^\circ$) mit drei ganzzahligen Indizes (*HKL*) indiziert. Die Lösung und Verfeinerung der Überstruktur im dreidimensionalen Raum erfolgt mit den Programmen *SHELXS-97* und *SHELXL-97*.^[161, 162]

Da die Strategie zur konventionellen Behandlung von Überstrukturen keine Unterscheidung zwischen Hauptreflexen und Satelliten vorsieht, bereitet die Strukturlösung und -verfeinerung der modulierten Struktur von **1** erhebliche Schwierigkeiten. Schon die eindeutige Zuordnung einer dreidimensionalen Raumgruppe zu Beginn der Strukturlösung erweist sich als schwierig. Untersucht man die systematischen Auslöschungen im Beugungsbild, widersprechen 127 Reflexe der Auslöschungsbedingung für eine *a*-Gleitung ($H = 2n + 1$ für die Reflexe (*HOL*)). Von diesen 127 Reflexen haben aber nur 15 Reflexe Intensitäten, die größer dem Dreifachen ihrer Standardabweichungen sind und daher als beobachtet gelten. Die Intensitäten dieser 15 Reflexe sind im Vergleich zu den Intensitäten der übrigen Reflexe des Datensatzes äußerst gering. Indiziert man diese Reflexe mit vier Indizes (*hklm*), stellt man fest, dass es sich dabei ausschließlich um Satelliten dritter Ordnung handelt. Wegen des kommensurablen Charakters der Modulationswelle werden die Satelliten dritter Ordnung (*hkl3*) auf die Positionen der ausgelöschten Reflexe (*HKL*) mit $K = 3(k+1)$ und $L = 2l+3$ projiziert. Deshalb verstoßen die Satellitenreflexe ($h\bar{1}l3$) mit $h = 2n + 1$ gegen die Auslöschungsbedingung für die *a*-Gleitung. Abbildung 39 zeigt die *1kl*-Schicht des intensitätsgewichteten reziproken Gitters der Tieftemperaturstruktur von **1**. Man erkennt, dass die Satellitenreflexe ($1\bar{1}\bar{2}3$) und ($1\bar{1}\bar{3}3$) nach Gleichung (36) bezüglich der Überstrukturzelle den Reflexen ($10\bar{1}$) und ($10\bar{3}$) entsprechen, welche nach der Auslöschungsbedingung der *a*-Gleitung systematisch ausgelöscht sein müssten.

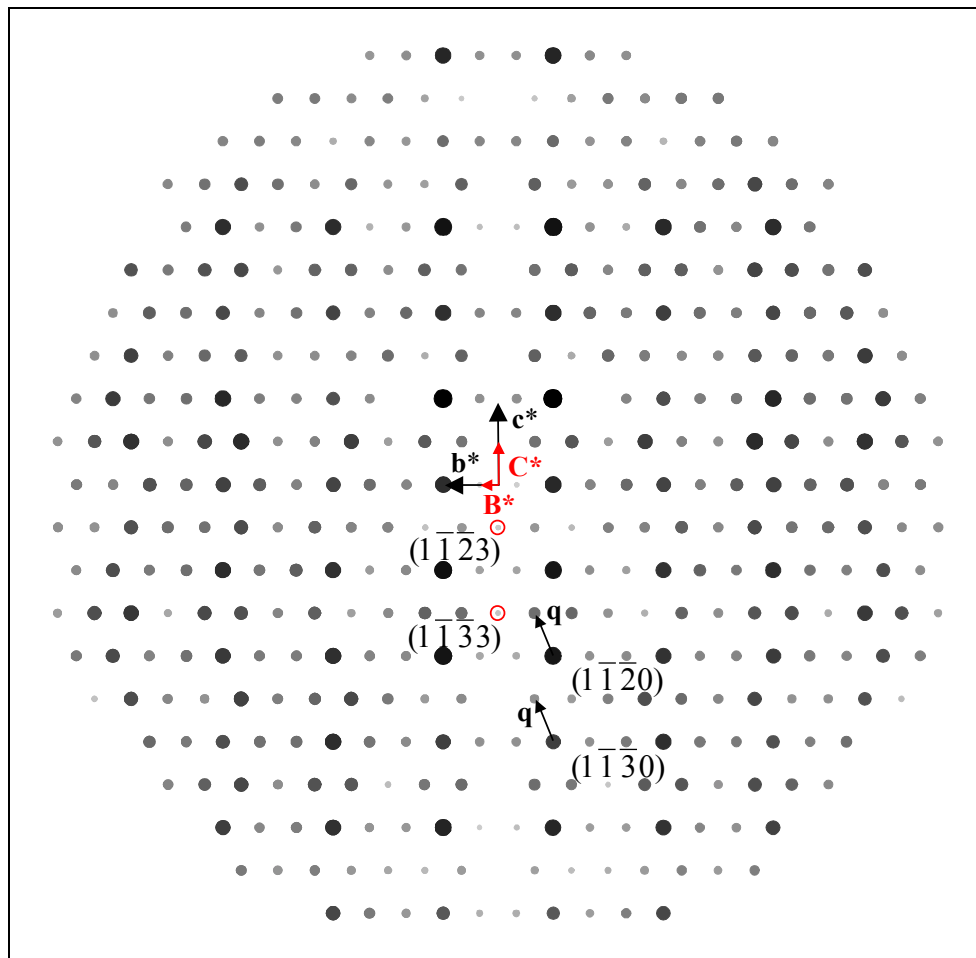


Abbildung 39: Simulierte Präzessionsaufnahme der $1kl$ -Schicht im reziproken Gitter der kommensurabel modulierten Tieftemperaturstruktur von **1** bei 170 K. Die Aufnahme wurde mit den integrierten Intensitäten der Vierkreisdiffraktometermessung mit Hilfe des Programms *PATTERN* simuliert.^[143] Um die Satelliten in der Darstellung hervorzuheben, wurden die Intensitäten aller Reflexe mit dem Faktor vier potenziert. Die Satellitenreflexe, die gegen die Auslöschungsbedingung für eine a -Gleitung verstoßen, sind eingekreist.

Als mögliche Raumgruppen für die Überstruktur kommt $I2/m$, sowie deren Untergruppen $I2$ und Im in Frage. Vernachlässigt man die Verstöße gegen die Auslöschungsbedingung, wäre auch die Raumgruppe $I2/a$ möglich. Die Verfeinerungen des Strukturmodells in den Raumgruppen $I2/a$ und $I2/m$ konvergieren bei deutlich schlechteren Gütefaktoren, als die Anpassung des Strukturmodells in der Raumgruppe $I2$. Bei der Verfeinerung in der Raumgruppe Im wird keine Konvergenz erreicht. In Tabelle 7 sind die Gütefaktoren für die Verfeinerung der drei Strukturmodelle zusammengestellt.

Tabelle 7: Gütefaktoren der Verfeinerung der 3×2 -fachen Überstruktur in den drei möglichen Raumgruppen.

Raumgruppe der Überstruktur	$I2/a$	$I2/m$	$I2$
Anzahl der unabhängigen Reflexe	5139	5139	10139
Gütefaktor für die Mittelung (R_{int} , in %)	4,22	4,22	4,44
Anzahl der verfeinerten Parameter	232	172	463
$R1 / wR2$ für alle Reflexe (in %)	8,93 / 45,75	9,99 / 47,56	8,57 / 15,52

Aufgrund der sehr geringen Abweichung der Überstruktur von der Symmetrie der gemittelten Struktur kommt es bei der Verfeinerung der Modelle für die 3×2 -fache Überstruktur zu Korrelationen zum einen zwischen den Ortskoordinaten der einzelnen unabhängigen Atomlagen und zum anderen zwischen den anisotropen Auslenkungsparametern der Atome auf den pseudosymmetrieäquivalenten Lagen. Diese Korrelationen führen zu einer Vielzahl von gleichwertigen Nebenminima in der Strukturverfeinerung und erschweren somit das Auffinden des globalen Minimums für die Überstruktur. Die Korrelationen zwischen den anisotropen Auslenkungsparametern lassen sich recht einfach beheben, indem die Koeffizienten U_{ij} der anisotropen Auslenkungsellipsoide für die pseudosymmetrischen Atomlagen miteinander gekoppelt werden. Dadurch wird zum Beispiel nur ein einziges gemeinsames Ellipsoid für alle pseudosymmetrieäquivalenten Lagen der 6 unabhängigen Rhodiumatome in der asymmetrischen Einheit des Strukturmodells in $I2$ verfeinert. Die vollständige Eliminierung der Korrelationen zwischen den Ortskoordinaten ist dagegen nicht möglich. Um das Strukturmodell sinnvoll verfeinern zu können, wird daher ein Dämpfungsfaktor eingeführt, der das Verfeinerungsverhalten unter dem Einfluss der Korrelationen dämpft.^[2] Unsinnig große Änderungen der korrelierten Parameter werden dabei verhindert, indem die aus der *least-squares*-Verfeinerung berechneten Parameterverschiebungen durch den Dämpfungsfaktor dividiert werden. Zusätzlich werden die Ortskoordinaten über *restraints* an die theoretisch zu erwartende Geometrie der Komplexionen angepasst,^[2] um eine künstliche Deformation der Komplexionen durch die Korrelationen weitestgehend zu unterdrücken.

Die Elementarzelle der Überstruktur enthält in der Raumgruppe $I2$ 54 Atome auf kristallographisch unabhängigen Atomlagen. Die unabhängigen Rhodiumatome liegen auf den zweizähligen Drehachsen (Wyckoff-Notation: $2a$ und $2b$), die übrigen unabhängigen Atome

befinden sich in allgemeinen Lagen (Wyckoff-Notation: $4c$). Somit ergeben sich für die konventionelle Überstrukturbeschreibung 462 kristallographisch unabhängige Strukturparameter. Koppelt man die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechend der Symmetrie in der gemittelten Struktur untereinander, verbleiben 196 unabhängige Strukturparameter (150 Ortskoordinaten und 46 anisotrope Auslenkungsparameter), die bei einer konventionellen Strukturbestimmung in der Raumgruppe $I2$ zu verfeinern sind. Die Beschreibung mit Hilfe des vierdimensionalen Überraumformalismus kommt dagegen mit 81 unabhängigen Strukturparametern (16 Ortskoordinaten, 32 anisotrope Auslenkungsparameter und 33 molekulare Modulationsparameter) aus. Die Komplexionen wurden dabei als starre Gruppen betrachtet, deren Modulationswellen mit molekularen Modulationsfunktionen beschrieben werden können. Würden keine molekularen Modulationsfunktionen verwendet, würden für die Strukturbeschreibung ebenfalls 196 unabhängige Strukturparameter (23 Atomparameter, 50 anisotrope Auslenkungsparameter und 123 atomare Modulationsparameter) benötigt.

Dieser Vergleich macht den wesentlichen Vorteil der Beschreibung einer Überstruktur als kommensurabel modulierte Struktur im höherdimensionalen Kristallraum deutlich. Der Formalismus der höherdimensionalen Überraumbeschreibung ist eine elegante und effiziente Methode, um die unverzerrte Basisstruktur von der periodisch modulierten Störung in der Verfeinerung zu entkoppeln. Die Anzahl der unabhängigen Strukturparameter, die zur Beschreibung der Überstruktur benötigt werden, kann sich dabei drastisch verringern.^[14, 114, 188] Die Verfeinerung in einer höherdimensionalen Überraumgruppe verläuft dadurch stabil und ist robust gegenüber Korrelationseffekten, die in einer konventionellen Überstrukturverfeinerung erhebliche Schwierigkeiten verursachen.^[194] Speziell bei Überstrukturen mit einer großen Anzahl an ausgelöschten Reflexen reicht die Zahl der beobachteten Reflexe oft nicht aus, um die große Anzahl an Parametern für die Überstruktur unabhängig zu verfeinern, wodurch die Verfeinerung instabil wird. Durch die Behandlung als kommensurabel modulierte Struktur in einer $(3+d)$ -dimensionalen Überraumgruppe können ungewöhnliche Auslöschungen im Beugungsbild erklärt werden, die sich keiner dreidimensionalen Raumgruppe zuordnen lassen.^[185, 191]

Das Entkoppeln der Modulation von den Strukturparametern der unverzerrten Basisstruktur erlaubt ein differenziertes Behandeln von Pseudosymmetrieproblemen.^[195, 196] Durch die Verwendung von Modulationsfunktionen, die die Parameter der Basisstruktur periodisch modulieren, wird die Strukturbeschreibung transparenter. Besonders bemerkenswert ist dabei,

dass die unabhängigen Modulationsparameter in einem direkten Zusammenhang mit den Ordnungsparametern der Landau-Theorie stehen, die eine strukturelle Phasenumwandlung charakterisieren.^[20, 197] Bei der Beschreibung der Modulationswelle mit Hilfe des Überraumformalismus kann zwischen wichtigeren Parametern (Parameter erster Ordnung) und weniger wichtigen Parametern (Parameter zweiter und höherer Ordnung) unterschieden werden.^[188] Die Parameter erster Ordnung beschreiben den groben Verlauf der Modulationswelle. Die Parameter höherer Ordnung spiegeln die Abweichung von dem harmonischem Verlauf der Modulation wider und enthalten daher Informationen über die Feinheiten der Modulationswelle. Aufgrund der geringeren Intensität der Satelliten höherer Ordnung sind die Parameter höherer Ordnung aber schlechter bestimmt und besitzen größere Standardabweichungen.

Die Verwendung von $(3+d)$ -dimensionalen Überraumgruppen zur Beschreibung von kommensurabel modulierten Strukturen ist besonders sinnvoll bei Verbindungen, die durch die Änderung einer Zustandsvariablen (Temperatur, Druck oder chemische Zusammensetzung) eine Reihe von strukturellen Phasenumwandlungen durchlaufen. Die einzelnen Phasen entsprechen unterschiedlichen modulierten Strukturen mit der selben Basisstruktur. Die von der Zustandsvariable abhängige Komponente des Modulationswellenvektors kann dabei sowohl rationale, als auch irrationale Werte annehmen. Mit Hilfe des Überraumansatzes lassen sich alle diese modulierten Phasen unabhängig von dem spezifischen Wert des q -Vektors in ein und der selben $(3+d)$ -dimensionalen Überraumgruppe beschreiben. Die höherdimensionale Überraumbeschreibung ermöglicht somit neben der Reduktion der Zahl der unabhängigen Parameter das Erkennen von Struktureigenschaft-Beziehungen zwischen den verschiedenen Phasen und erleichtert die Identifikation und das Verständnis der interatomaren Wechselwirkungen, die für die strukturelle Phasenumwandlung entscheidend sind.

Eine Vielzahl von Beispielen für das Auftreten von kommensurabel und inkommensurabel modulierten Phasen findet sich in den Verbindungen der chemischen Zusammensetzung A_2BX_4 (A^+ : z. B. K^+ , Rb^+ , $N(CH_3)_4^+$; BX_4^{2-} : z. B. SeO_4^{2-} , $ZnCl_4^{2-}$, $ZnBr_4^{2-}$, $CuCl_4^{2-}$).^[14, 18] Diese Verbindungen besitzen bei hohen Temperaturen eine unverzerrte Basisstruktur vom β - K_2SO_4 -Typ. Bei einer Temperaturniedrigung durchlaufen sie eine Reihe von strukturellen Phasenübergängen, die bedingt sind durch das Ausfrieren einer Gitterschwingung und das Ausordnen der Komplexionen.^[29] Die Periode der Modulationswelle ist in Abhängigkeit von

der Temperatur kommensurabel oder inkommensurabel mit dem Translationengitter der Basisstruktur. Die Modulation führt zu einem Symmetrieabbau im Kristallgitter und zur Ausbildung einer niedersymmetrischen ferroelektrischen Phase. Auch die Änderung der chemischen Zusammensetzung kann eine periodische Modulationswelle für die Besetzung einer Atomlage in der Basisstruktur hervorrufen. Eine solche Dichtemodulation wird oft von einer displaziven Modulationswelle begleitet. Kürzlich konnten die modulierten Strukturen von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{LaTi}_{1-x}\text{O}_3$ auf der Basis einer gemeinsamen gemittelten Struktur in einer einzigen Überraumgruppe beschrieben werden.^[198] Der Wellenvektor der Dichtemodulation variiert in diesen Strukturen, die sich von der Perowskit-Struktur ableiten, kontinuierlich mit der chemischen Zusammensetzung.

Abschließend soll noch einmal betont werden, dass die $(3+d)$ -dimensionale Überraumbeschreibung ein rein mathematischer Formalismus ist, der das Beugungsbild einer Überstruktur mit Hilfe von Fourier-Koeffizienten periodischer Modulationsfunktionen interpretiert. Die Überraumbeschreibung einer kommensurabel modulierten Struktur enthält daher keine neuen Informationen. Im Vergleich zu einer konventionellen Überstrukturverfeinerung liegt der Vorteil der Beschreibung einer Überstruktur in einer $(3+d)$ -dimensionalen Überraumgruppe in der physikalisch sinnvolleren Behandlung der Pseudosymmetrie. Ändert sich die Modulationsperiode kontinuierlich als Funktion einer Zustandsvariablen, ist es möglich, den Symmetrieabbau, der durch die Modulationswelle bei der Phasenumwandlung von der hochsymmetrischen Basisstruktur in die niedersymmetrische Überstruktur erfolgt, mit dem höherdimensionalen Überraumformalismus strukturell exakt zu beschreiben. Aus der Lage des q -Vektors im reziproken Raum kann geschlossen werden, welches Symmetrieelement aus der Raumgruppe der Basisstruktur von dem Symmetrieabbau durch die Modulationswelle betroffen ist (s. Kapitel 3.3.4.3).

In dem sich anschließenden Kapitel soll gezeigt werden, dass die inkommensurabel modulierte Raumtemperaturstruktur von **1**, wie die kommensurabel modulierte Tieftemperaturstruktur, in der $(3+1)$ -dimensionalen Überraumgruppe $C2/m(0, \beta, \frac{1}{2})$ beschrieben werden kann.

3.4 Die inkommensurabel modulierte Raumtemperaturstruktur von *trans*-Tetraamminaquahydroxorhodium(III)-diperchlorat (**1**)

3.4.1 Datensammlung und Datenaufbereitung für die Raumtemperaturstruktur

Bei Raumtemperatur wurden mit einem einkreisigen Flächenzählerdiffraktometer mehrere Datensätze an einem Kristall von **1** gemessen. Dabei wurde der Abstand zwischen Kristall und Detektor für die einzelnen Messungen variiert, um die Intensitäten von Haupt- und Satellitenreflexen mit akzeptablen Standardabweichungen zu erfassen. Die temperaturabhängige Komponente β des q -Vektors wurde mit dem Programm *NADA* ^[137] für die einzelnen Datensätze simultan mit der Orientierungsmatrix der Hauptreflexe verfeinert. Bei der anschließenden Integration mit dem Programm *QVECTORS* ^[136] wurden die so verfeinerte Orientierungsmatrix der Hauptreflexe und der q -Vektor $\mathbf{q} = 0,299(1)\mathbf{b}^* + \frac{1}{2}\mathbf{c}^*$ eingesetzt. Für die Verfeinerung der Strukturparameter wurden die integrierten Datensätze mit dem Programm *JANA2000* ^[121] auf einander skaliert und zu einem Datensatz (*Messung#1*) zusammengefasst. Zusätzlich wurde ein Kristall von **1** an einem Vierkreisdiffraktometer mit Punktdetektor vermessen.^[*] Da die Periode der Modulationswelle bei Raumtemperatur inkommensurabel zu der Translationsperiode b ist, konnten die Satellitenreflexe nicht exakt zentriert werden. Um die Intensitäten der Satellitenreflexe dennoch möglichst vollständig erfassen zu können, wurde die Scanbreite entsprechend vergrößert. Die Datensammlung erfolgte auf der Basis der I -zentrierten 3×2 -fachen Überstrukturzelle, wobei für die temperaturabhängige Komponente β im q -Vektor der rationale Wert von $\frac{1}{3}$ angenommen wurde. Dieser Datensatz wird im Folgenden als *Messung#2* referiert. In Tabelle 8 sind die Details der beiden Datensammlungen zusammengefasst.

[*] Ich danke Herrn Prof. Dr. W. Frank für die Überlassung des Datensatzes der Vierkreisdiffraktometermessung.

Tabelle 8: Details der Datensammlung für die Raumtemperaturstruktur von **1**.^[160]

Chemische Formel	$\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_2\text{Rh}$	
Molmasse	$M_r = 404,95$	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe ^[116]	$C2/m(0, \beta, \frac{1}{2})00$ (Nr. 12.5)	
Gitterkonstanten	$a = 13,265(3) \text{ \AA}$ $b = 8,371(2) \text{ \AA}$ $c = 5,492(1) \text{ \AA}$ $\beta = 102,09(3)^\circ$	
q -Vektor	$\mathbf{q} = 0,299(1) \mathbf{b}^* + \frac{1}{2} \mathbf{c}^*$	
Volumen / Z	$V = 596,31 \text{ \AA}^3 / Z = 2$	
Strahlung	Mo K_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)	
	Messung#1	Messung#2
Diffraktometer	Vierkreisdiffraktometer, (AED2, Stoe & Cie GmbH)	einkreisiges Diffraktometer (IPDS, Stoe & Cie GmbH)
Temperatur	$T = 295 \text{ K}$	$T = 295 \text{ K}$
Meßmethode	ω - θ -Scan	φ -Scans ($0^\circ \leq \varphi < 360^\circ$)
Meßdetails	variabel (0,5 – 2 sec, abhängig von $I/\sigma(I)$)	1 min/Bild; $\Delta\varphi = 0,8^\circ$ bzw. 1° ; 450 bzw. 314 Bilder; 80 mm bzw. 50 mm
2θ -Bereich	$3^\circ < 2\theta < 50^\circ$	$3^\circ < 2\theta < 60^\circ$
Bereich für h, k, l, m	$-15 \leq h \leq 15$; $-9 \leq k \leq 5$; $-6 \leq l \leq 6$; $-1 \leq m \leq 1$	$-18 \leq h \leq 18$; $-11 \leq k \leq 11$; $-7 \leq l \leq 7$; $-1 \leq m \leq 1$
Zahl der gemessenen Reflexe	3082	15103
Zahl der unabhängigen / beobachteten Reflexe ($I > 3 \sigma(I)$)	alle 1481 / 1466	alle 1851 / 1838
	$m = 0$ 565 / 565	$m = 0$ 915 / 915
	$ m = 1$ 916 / 901	$ m = 1$ 936 / 925
Gütefaktor für die Mittelung	$R_{\text{int}} = 4,55 \%$	$R_{\text{int}} = 7,73 \%$

3.4.2 Lösung und Verfeinerung der inkommensurabel modulierten Raumtemperaturstruktur

Als Startmodell für die Verfeinerung der inkommensurabel modulierten Raumtemperaturstruktur von **1** dienen die Ortskoordinaten der gemittelten Struktur der Tieftemperaturphase. Die Verfeinerung erfolgt mit dem Programm *JANA2000* ^[121] auf der Basis von *F*-Werten. Das Strukturmodell für die gemittelte Struktur konvergiert in der Raumgruppe *C2/m* bei Gütefaktoren von $R = 4,13 \%$ und $R_w = 7,35 \%$. Auffallend ist, dass im Unterschied zu der Tieftemperatur-Struktur nun an allen Positionen zwischen den beiden Sauerstoffatomen O3 und O4 des Perchlorations nennenswerte Elektronendichte auftritt, wodurch unendlich viele Orientierungen für das Perchloration bei der Beschreibung über ein Fehlordnungsmo­dell nötig wären. Dieser Befund ist als eine unmittelbare Folge der inkommensurablen Modulation zu verstehen.^[10] Bei der Verfeinerung im Überraumformalismus werden daher keine weiteren Splitlagen für die Atome des Perchlorations benötigt.

Die Strukturlösung der modulierten Raumtemperaturstruktur erfolgt mit Hilfe der auf den vierdimensionalen Überraum erweiterten Patterson-Funktion. Die Verwendung der (3+1)-dimensionalen Patterson-Funktion bei der Strukturlösung wurde in Kapitel 3.3.4.1 ausführlich diskutiert.

In Abbildung 40 ist der x_2, x_4 -Schnitt durch den Patterson-Raum dargestellt, welcher einmal mit dem Datensatz aus der Vierkreisdiffraktometermessung (*Messung#2*) und einmal mit dem Flächenzählerdatensatz (*Messung#1*) über die erweiterte Patterson-Funktion berechnet wurde. Der Vergleich der beiden x_2, x_4 -Ausschnitte zeigt in überzeugender Weise, wie sehr das Ergebnis der Strukturverfeinerung von der Qualität der Intensitätserfassung abhängig ist. Bei der Messung mit dem Vierkreisdiffraktometer wurden die Reflexintensitäten mit einem variablen Scanmodus vermessen. Die Intensitäten der schwachen Satellitenreflexe wurden mit einer deutlich längeren Messzeiten pro Einzelschritt abgetastet als die wesentlich stärkeren Hauptreflexe, wodurch die Intensitäten der schwachen Reflexe sehr genau bestimmt sind. Mit einem Flächendetektor ist eine solche Messstrategie nicht möglich. Die Intensitäten der Satelliten werden daher deutlich schlechter bestimmt. Auch ein Kombinieren der Datensätze aus zwei Messungen mit unterschiedlichen Messparametern bringt keine merkliche

Verbesserung der Datenqualität. Die Anpassung des Strukturmodells erfolgt daher an den Datensatz der Vierkreisdiffraktometermessung. Aufgrund der Annäherung der irrationalen Komponente von $\beta = 0,299(1)$ durch den rationale Wert $\frac{1}{3}$ bei der Vierkreisdiffraktometermessung werden bei der Bestimmung der Nettointensitäten die Intensitäten der Satellitenreflexe systematisch zu klein berechnet. Der systematische Fehler, der dadurch den Satellitenreflexen anhaftet, sollte die aus dem Strukturmodell abgeleiteten Größen jedoch nicht dramatisch verfälschen.

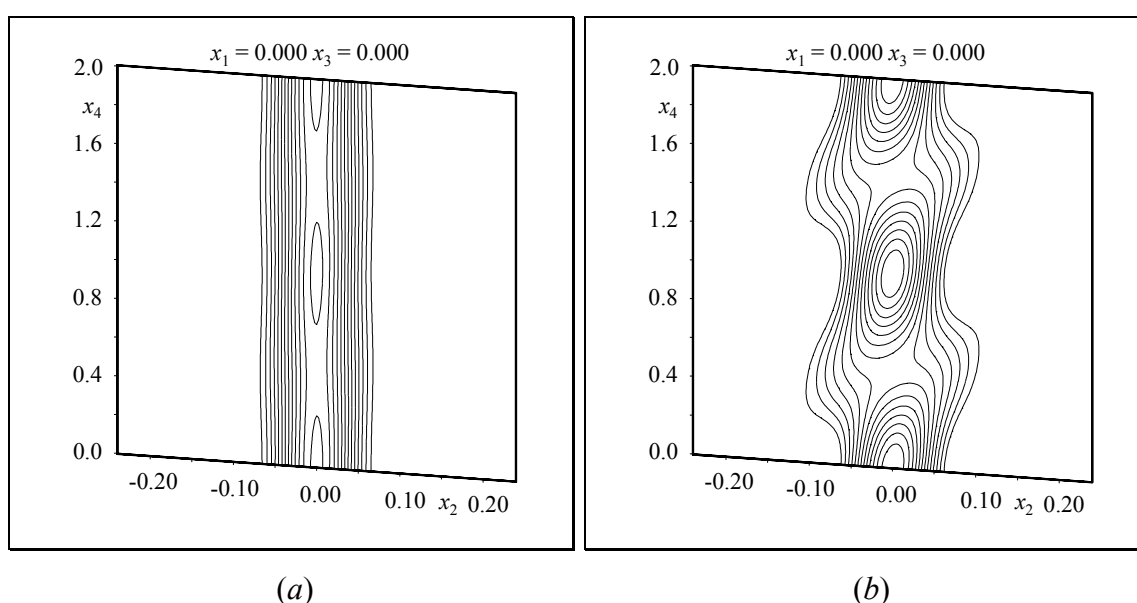


Abbildung 40: x_2, x_4 -Schnitte durch den vierdimensionalen Patterson-Raum um das Harker-Maximum im Ursprung berechnet mit dem Datensatz *Messung#1* (Flächenzählerdiffraktometer) (a) und dem Datensatz *Messung#2* (Vierkreisdiffraktometer) (b); (berechnet über eine geschärfte Patterson-Synthese mit F_o^2 -Werten, Schrittweite der Konturlinien $1 \cdot 10^4 e^2$). Die durchgezeichneten Konturlinien geben Höhenlinien mit positiven Werten für die erweiterte Patterson-Funktion $PF(\mathbf{w}_S)$ an.

Aus dem x_2, x_4 -Schnitt (s. Abbildung 40b) durch den (3+1)-dimensionalen Patterson-Raum lässt sich der Fourier-Koeffizient $u_{y,m=1}^s$ für die erste harmonische Modulationswelle des Rhodiumatoms zu 0,020 abschätzen. Für die Verfeinerung der inkommensurabel modulierten Raumtemperaturstruktur werden die Komplexionen als starre Gruppen angenommen. Die Anpassung des Strukturmodells mit einer ersten harmonischen Modulationswelle konvergiert bei Gütefaktoren von $R_0 = 4,90 \%$ und $R_{w_0} = 7,98 \%$ für die Hauptreflexe und $R_1 = 38,86 \%$ und $R_{w_1} = 41,80 \%$ für die Satelliten erster Ordnung. Da in dem Beugungsbild der

inkommensurabel modulierte Raumtemperaturstruktur nur Satelliten erster Ordnung zu finden sind, kann keine zweite harmonische Welle zur Beschreibung der Modulation der Komplexionen eingeführt werden. Die Differenz-Fourier-Synthese deutet aber auf einen anharmonischen Verlauf der Elektronendichteverteilung des Rhodiumatoms entlang x_4 hin (s. Abbildung 41).

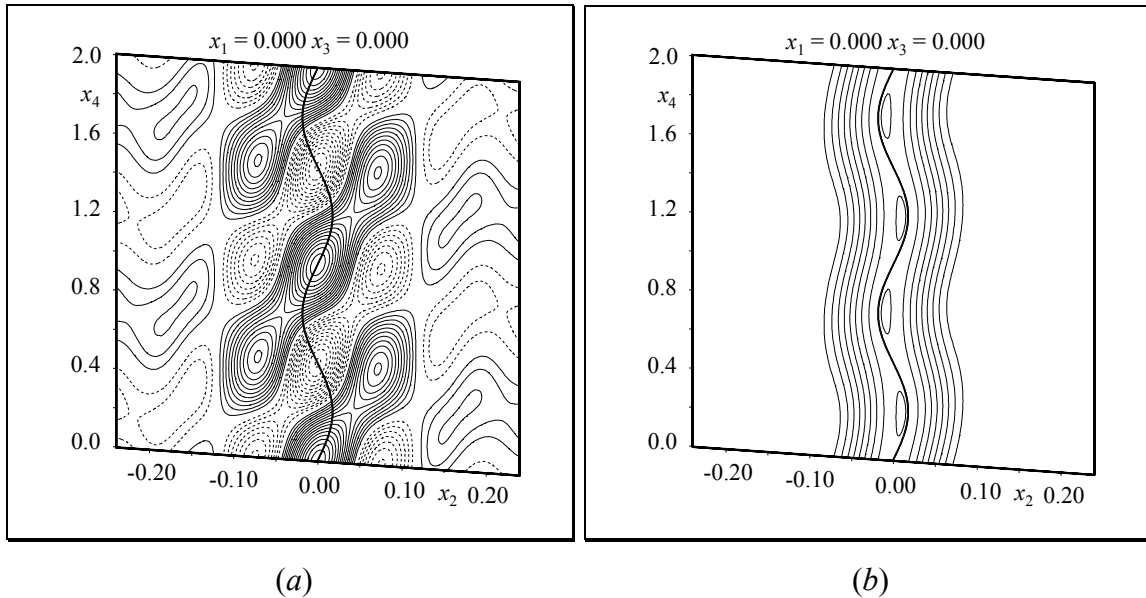


Abbildung 41: x_2, x_4 -Schnitte durch den vierdimensionalen Differenz-Fourier-Raum mit einer harmonischen Modulationsfunktion für das Rhodiumatom Rh1 (durchgezogene Linie). Die Differenz-Fourier-Synthese wurde berechnet mit $F_o - F_c$ -Werten, mit den Beiträgen (a) und ohne Beiträge (b) von Rh1 zum Strukturfaktor F_c (durchgezogene Höhenlinien: positive Werte, gestrichelte Linien: negative Werte; Schrittweite $0,5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (a) und $5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (b)).

Um dem anharmonischen Verlauf der Modulationswelle angemessen zu berücksichtigen, wird die Modulationswelle des Komplexions mit einer linearen Funktion (84), einer so genannten Sägezahnfunktion:

$$\mathbf{u}_v(\bar{x}_4) = 2\mathbf{u}_{\max,v}(\bar{x}_4) \frac{\bar{x}_4 - \bar{x}_4^0}{\Delta} \quad (84)$$

dargestellt.^[199] Δ gibt das Intervall entlang x_4 an, in dem die Sägezahnfunktion definiert ist.

$\mathbf{u}_{\max,v}(\bar{x}_4)$ ist die maximale Auslenkung aus der mittleren Lage und \bar{x}_4^0 gibt das Zentrum der

Sägezahnfunktion bei $\frac{\Delta}{2}$ (s. Abbildung 42). Die Sägezahnfunktion ist somit definiert in dem Intervall $\bar{x}_4^0 - \frac{\Delta}{2} < \bar{x}_4 < \bar{x}_4^0 + \frac{\Delta}{2}$.

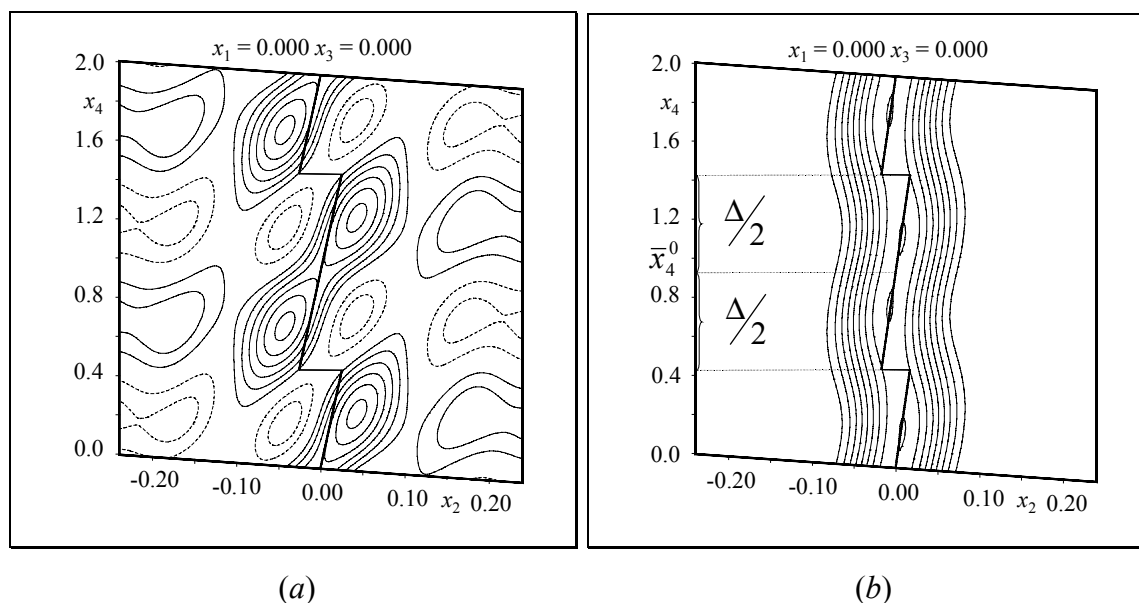


Abbildung 42: x_2, x_4 -Schnitte durch den vierdimensionalen Differenz-Fourier-Raum mit der linearen Modulationsfunktion für das Rhodiumatom Rh1 (durchgezogene Linie). Die Differenz-Fourier-Synthese wurde berechnet mit $F_o - F_c$ -Werten, mit (a) und ohne (b) den Beiträgen von Rh1 zum Strukturfaktor F_c (durchgezogene Höhenlinien: positive Werte, gestrichelte Höhenlinien: negative Werte; Schrittweite $0,5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (a) und $5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (b)).

Durch die Einführung dieser linearen Modulationsfunktion verbessert sich die Anpassung auf R -Werte von $R_0 = 4,78 \%$ und $R_{w_0} = 7,90 \%$ für die Hauptreflexe und $R_1 = 37,05 \%$ und $R_{w_1} = 39,45 \%$ für die Satelliten erster Ordnung. Dass dieses Modell mit einer linearen Modulationsfunktion für das Komplexkation richtig und sinnvoll ist, zeigt sich in der merklichen Verringerung der Restelektronendichte im Bereich des Rhodiumatoms von $7,9 \text{ e}/\text{\AA}^3$ auf $3,1 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Kombiniert man die lineare Modulationsfunktion mit einer harmonischen Modulationsfunktion, verläuft die anharmonische Modulation des Rhodiumatoms etwas „weicher“ und das Strukturmodell verbessert sich noch einmal auf $R_1 = 36,22 \%$ und $R_{w_1} = 37,50 \%$.

Führt man eine erste harmonische Modulationsfunktion für den Besetzungsfaktor der beiden Orientierungen des Perchlorations ein, beobachtet man eine signifikante Verbesserung der Gütefaktoren für die Anpassung an die Satellitenreflexe auf $R_1 = 31,30 \%$ und $R_{w_1} = 34,03 \%$. Die Fourier-Koeffizienten der Modulationsfunktionen für die molekularen Besetzungsfaktoren

der beiden Orientierungen sind so miteinander gekoppelt, dass die Summe der beiden Besetzungsfaktoren Eins ergibt (vgl. Kapitel 3.3.4.2). Der in Abbildung 43 dargestellte Verlauf des Besetzungsfaktors der Orientierung *Lage#1* zeigt, dass in dem Bereich um $t=0$ der Besetzungsfaktor nicht bis auf Null absinkt, wie das bei der Tieftemperaturstruktur von **1** zu beobachten ist (s. Abbildung 23). In diesem Bereich muss daher eine Fehlordnung der beiden Orientierungen von etwa 43 % : 57 % vorliegen. In den Pseudoelementarzellen bei $t = \frac{1}{2}$ ist dagegen einzig die Orientierung *Lage#1* realisiert.

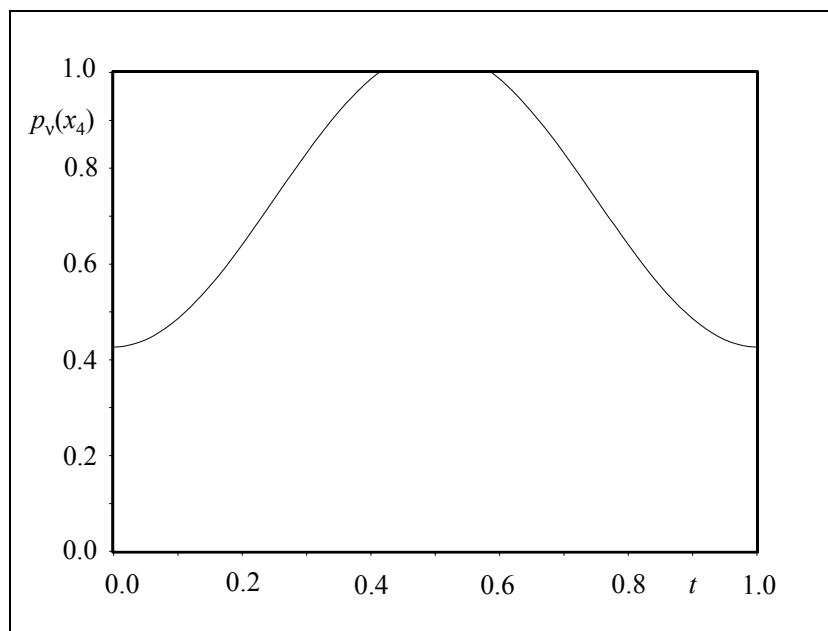


Abbildung 43: Verlauf der harmonisch modulierten Besetzungswahrscheinlichkeit $p_{Lage\#1}(\bar{x}_4)$ in Abhängigkeit von t .

Zur Beschreibung der Auslenkungsmodulation des Perchlorations wird ebenfalls eine lineare Sägezahnfunktion mit einer harmonischen Modulationswelle überlagert. Die Verfeinerung des Strukturmodells konvergiert bei $R_0 = 4,60\%$ und $R_{w_0} = 7,83\%$ für die Hauptreflexe und $R_1 = 12,28\%$ und $R_{w_1} = 15,89\%$ für die Satelliten erster Ordnung.

Die Anpassung des Strukturmodells an den Datensatz (*Messung#1*), der mit einem Flächendetektor gemessen wurde, führt zu R -Werten von $R_0 = 3,67\%$ und $R_{w_0} = 4,04\%$ und $R_1 = 19,29\%$ und $R_{w_1} = 19,59\%$. Die Modulationsparameter besitzen dabei erwartungsgemäß größere verfeinerte Standardabweichungen.

Insgesamt werden für die inkommensurabel modulierte Raumtemperaturstruktur 66 Strukturparameter verfeinert. 16 Ortskoordinaten, 32 anisotrope Auslenkungsparameter und

18 Modulationsparameter werden an 565 unabhängige Hauptreflexe und 916 unabhängige Satellitenreflexe angepasst. Die verfeinerten Parameter sind im Anhang aufgelistet (s. Anhang E).

Die hohen Gütefaktoren für die Anpassung an die Satelliten erster Ordnung rühren daher, dass sich in den schwachen Intensitäten der Satellitenreflexe die Überlagerung durch die diffusen Streifen stärker bemerkbar macht als in den Hauptreflexen. Die im Vergleich zur Verfeinerung der Tieftemperaturstruktur kaum schlechteren R -Werte für die Anpassung an die Hauptreflexe scheinen dies zu bestätigen. Verfeinert man das Strukturmodell der modulierten Tieftemperaturstruktur gegen den Datensatz der Raumtemperaturphase, resultieren Gütefaktoren von $R_0 = 5,19 \%$, $R_{w_0} = 8,06 \%$, $R_1 = 11,94 \%$ und $R_{w_1} = 15,16 \%$. In der Tieftemperaturstruktur werden die anharmonischen Modulationswellen durch Überlagerungen von harmonischen Fourier-Reihen dargestellt, wodurch mehr Parameter benötigt werden. Dieser Befund bekräftigt die Annahme, dass die höheren Gütefaktoren bei der Verfeinerung der Modulationsparameter der inkommensurabel modulierten Raumtemperaturphase auf die schlechtere Datenqualität zurückzuführen sind und nicht auf Unzulänglichkeiten im Strukturmodell.

Das Auftreten von thermisch diffuser Streuung in Form von eindimensionalen diffusen Streifen belegt, dass die Fernordnung entlang der Modulationsrichtung mit zunehmender Temperatur in eine Fehlordnung übergeht. Die Tatsache, dass bei Raumtemperatur Satellitenreflexe und diffuse Streuung im Beugungsmuster vorliegen, ist auf Fluktuationen in der Phase und Amplitude der Modulationswelle zurückzuführen.^[27] Schwankungen in der Phase und Amplitude einer Modulationswelle werden als Phasonen und Amplitudonen bezeichnet und können bei Datensätzen mit exakt bestimmten Satellitenreflexen in begrenztem Maß durch eine Modulation der Temperaturfaktoren U_{ij} erfasst werden.^[14, 103] Die Verfeinerung einer Modulation der U -Werte für die inkommensurabel modulierte Raumtemperaturstruktur von **1** führt allerdings zu keiner Konvergenz. Eine plausible Erklärung hierfür könnte der systematische Fehler bei der Bestimmung der Nettointensitäten der Satellitenreflexe sein.

Die Modulationsfunktionen der Ortskoordinaten in der Raumtemperaturstruktur zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf wie die der Tieftemperaturstruktur. Allerdings verlaufen die Modulationsfunktionen bedingt durch die Verwendung von linearen Funktionen etwas flacher, wodurch die maximalen Auslenkungen in der Raumtemperaturstruktur etwas geringer sind als

in der Tieftemperaturstruktur. In Abbildung 44 sind einige Modulationsfunktionen der inkommensurabel modulierten Raumtemperaturstruktur dargestellt.

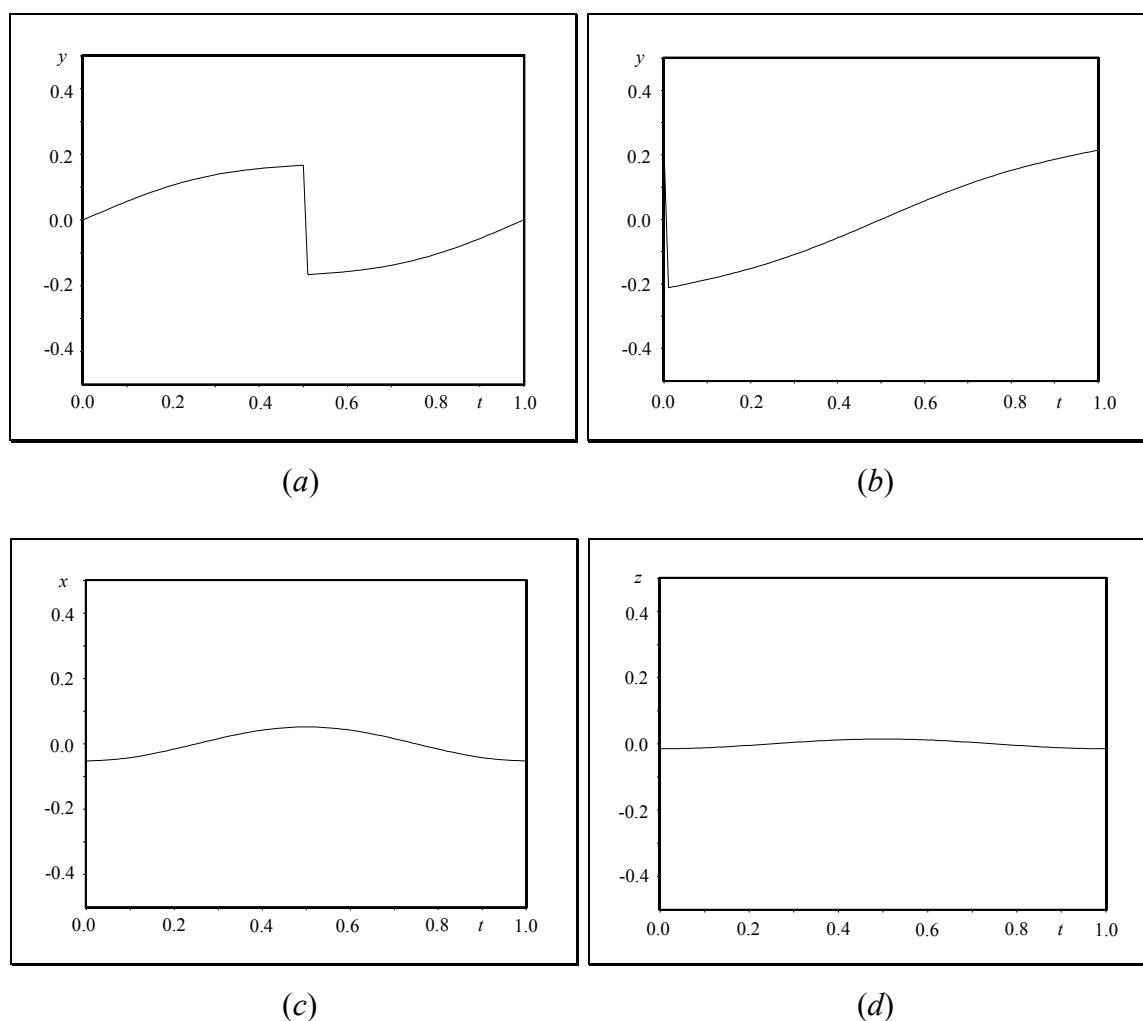


Abbildung 44: Modulationsfunktionen einiger Koordinaten in der inkommensurabel modulierten Raumtemperaturstruktur von **1**: y -Koordinate des Rhodiumatoms (a); Koordinaten des Chloratoms Cl1: y -Koordinate (b), x -Koordinate (c) und z -Koordinate (d). Die Angabe der Auslenkung erfolgt in absoluten Koordinaten (in Å) bezogen auf die Pseudoelementarzelle mit den Gitterkonstanten a , b , $C = 2c$.

Als Konsequenz sind sich daher auch die Modulationsfunktionen der interatomaren Abstände in Raumtemperatur- und Tieftemperaturstruktur sehr ähnlich. In Tabelle 9 sind einige ausgewählte interatomare Abstände in der modulierten Raumtemperaturstruktur aufgeführt. Abbildung 45 zeigt die Modulation des O-O-Abstands in der $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Brücke. Die Modulationsfunktion verläuft flacher als die in der Tieftemperaturphase und die O-O-Abstände bewegen sich nun zwischen $2,39(1)$ Å und $2,41(1)$ Å.

Tabelle 9: Ausgewählte interatomare Abstände in der inkommensurabel modulierten Struktur (in Å).

	Mittelwert	Minimum	Maximum	Differenz
Rh1-Rh1 <i>i</i>	8,375(4)	8,073(5)	8,535(3)	0,462
Rh1-Rh1 <i>ii</i>	5,4958(2)	5,4940(1)	5,4970(2)	0,003
Rh1-Rh1 <i>iii</i>	7,846(2)	7,677(2)	7,889(2)	0,212
Rh1-Rh1 <i>iv</i>	10,3412(16)	10,2657(14)	10,460(2)	0,194
O1-O1 <i>v</i>	2,394(12)	2,387(15)	2,414(11)	0,037
O1-O2	3,231(10)	3,188(14)	3,273(14)	0,085
O1-O3	2,935(8)	2,902(10)	2,963(10)	0,061
O1-O4	3,044(12)	2,683(14)	3,151(12)	0,468

(Symmetriecodes (bezogen auf die Pseudoelementarzelle mit den Gitterkonstanten a , b , $C = 2c$):

i: $x_1, x_2 + 1, x_3, x_4$; *ii*: $x_1, x_2, x_3 + 1/2, x_4 + 1/2$; *iii*: $x_1 + 1/2, x_2 + 1/2, x_3, x_4$;

iv: $x_1 + 1/2, x_2 + 1/2, x_3 + 1/2, x_4 + 1/2$; *v*: $-x_1, x_2, -x_3 + 1/2, x_4 + 1/2$).

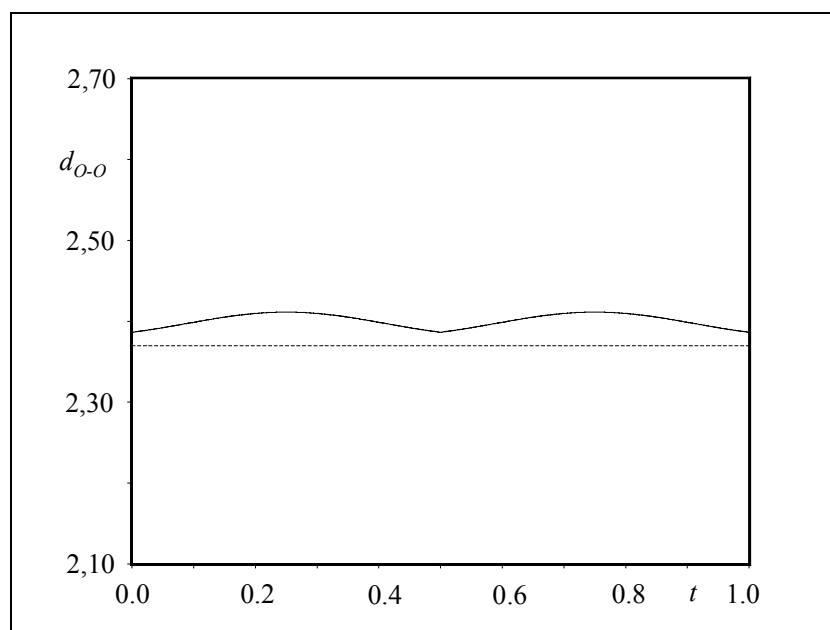


Abbildung 45: Modulationsfunktion für den Abstand zwischen den Sauerstoffatomen der $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Brücke (in Å). Der Abstand in der gemittelten Struktur ($d = 2,37(1)$ Å) ist gestrichelt eingezeichnet.

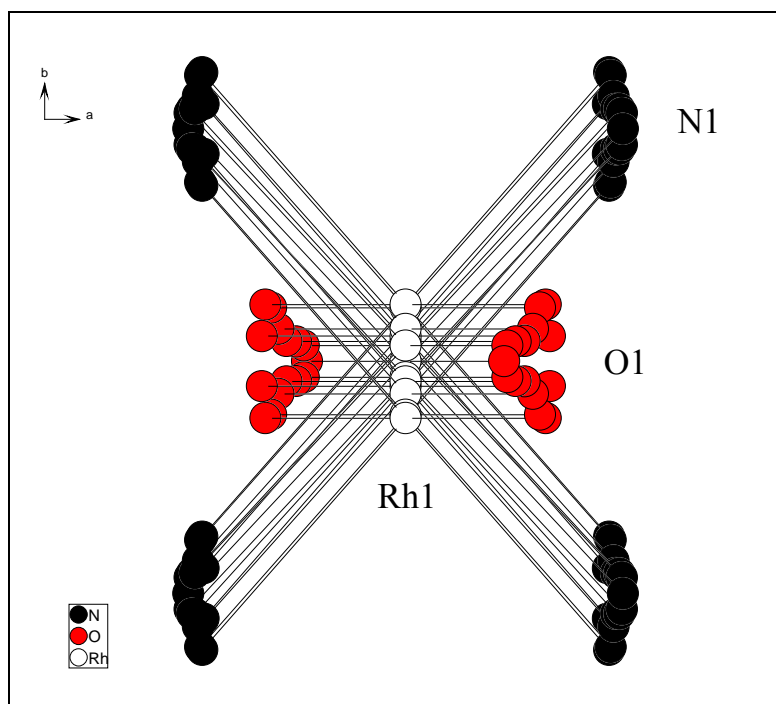
Zur Darstellung der Auslenkungsmodulation sind in Abbildung 46 die unterschiedlichen Positionen der Atome des *trans*-Tetraamminaquahydroxorhodium(III)-Kations und des

Perchlorations in den Pseudoelementarzellen der modulierten Struktur für die Werte $t = n/15$ (mit $n = 0, 1, 2, \dots, 14$) in eine Pseudoelementarzelle übereinander projiziert. Der Wert $t = n/15$ ist willkürlich gewählt. Die Auslenkungsmodulation wird dadurch für das gesamte Intervall von $t = [0, 1[$ durch äquidistante Positionen auf den Modulationsfunktionen wiedergegeben.

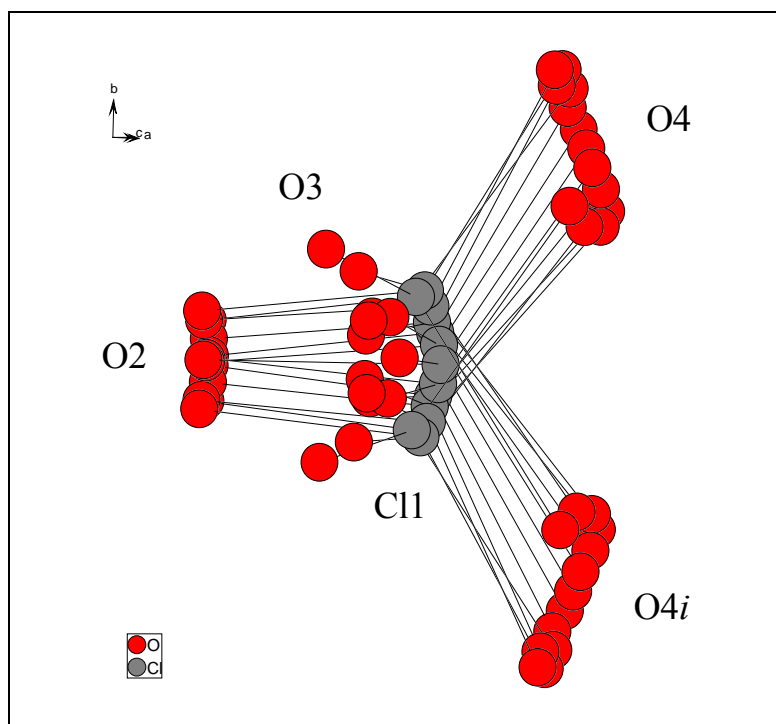
Abbildung 46 verdeutlicht eindrucksvoll, wie gering die Auslenkungen der Atome im Vergleich zu den Bindungsabständen sind. Durch die geringen Amplituden der Modulationswellen kann die Verteilung der Atome um ihre mittleren Lagen gut mit den Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors modelliert werden (s. Kapitel 3.3.2), was dann aber ungewöhnlich große Koeffizienten U_{22} bedingt.

Da das Verhältnis der Modulationswellenlänge zu der Translation b eine irrationale Zahl ist, gibt es unendlich viele Argumente \bar{x}_4 für die Modulationsfunktionen. Durch die irrationale Komponente im q -Vektor geht nach Gleichung (16) die Translationssymmetrie entlang $[010]$ in der inkommensurabel modulierten Raumtemperaturstruktur verloren. Entlang der a - und c -Richtung bleibt die Translationssymmetrie erhalten.

Die inkommensurabel modulierte Raumtemperaturstruktur kann wegen des Abbaus der Translationssymmetrie entlang $[010]$ nur näherungsweise als Überstruktur in einer dreidimensionalen Raumgruppen beschrieben werden.^[14, 116] Die Beschreibung in einer dreidimensionalen Raumgruppe ist deshalb nur eine Näherung, da man versucht, eine aperiodische Atomanordnung durch eine periodische Struktur zu approximieren. Die dreidimensionale Raumgruppe der kommensurablen Approximation hängt entscheidend von der rationalen Näherung für die irrationale Komponente β des q -Vektors ab.^[14, 116] Die globale Symmetrie einer eindimensional inkommensurabel modulierten Struktur wird aber nur durch eine (3+1)-dimensionale Überraumgruppe vollständig beschrieben.



(a)



(b)

Abbildung 46: Die Auslenkungsmodulation des *trans*-Tetraamminaquahydroxorhodium(III)-Kations (a) und des Perchlorations (b) in der modulierten Struktur von **1**. Für jedes Atom sind 15 Atomlagen für die äquidistanten Werte $t = n/15$ (mit $n = 0, 1, 2, \dots, 14$) gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde den Atomen ein einheitlicher isotroper Atomradius von $0,1 \text{ \AA}$ zugewiesen (Symmetriecode i : $x_1, -x_2, x_3, -x_4$).

3.5 Die Interpretation der modulierten Kristallstruktur von **1** als Domänenstruktur

Die koinkommensurabel modulierte Tieftemperaturstruktur und die inkoinkommensurabel modulierte Raumtemperaturstruktur von **1** können als Antiphasendomänenstrukturen verstanden werden. Antiphasendomänen (*out-of-step*-Domänen) bilden sich nach *Wondratschek* und *Jeitschko* immer dann, wenn eine Struktur eine Phasenumwandlung durchläuft, bei der Translations-symmetrieelemente verloren gehen.^[139] Gruppentheoretisch kann eine solche Phasenumwandlung durch einen klassengleichen (*k*) oder isomorphen (*i*) Symmetrieabbau beschrieben werden.^[140] Bei einem klassengleichen Symmetrieabbau bleibt die Kristallklasse erhalten, aber das Translationengitter ändert sich. Der isomorphe Symmetrieabbau stellt einen Sonderfall des klassengleichen Abbaus dar, bei dem sich der Raumgruppentyp nicht ändert und lediglich die Symmetrieelemente durch eine Vergrößerung der Elementarzelle ausgelichtet werden.

Um den Symmetrieabbau und die Entstehung der Domänenstruktur in Verbindung **1** zu verstehen, soll nun angenommen werden, dass bei einer genügend hohen Temperatur eine nicht modulierte Basisstruktur vorliegt, deren Symmetrie und Struktur der fiktiven gemittelten Struktur in *C2/m* entspricht. Die Perchlorationen sind in dieser Basisstruktur über mehrere Orientierungen fehlgeordnet.

Aus dem Vergleich der Strukturen der koinkommensurabel modulierten Tieftemperaturphase und der inkoinkommensurabel modulierten Raumtemperaturphase können Rückschlüsse auf den mechanistischen Ablauf der Phasenumwandlung bei einer Temperaturniedrigung von 295 K auf 170 K gezogen werden. Mit der Ausordnung der Perchlorationen auf zwei Orientierungen (*Lage#1* und *Lage#2*) enthält die kontinuierliche strukturelle Phasenumwandlung Elemente einer Ordnungs-Unordnungs-Phasenumwandlung. Durch die Auslenkung der Komplexionen aus ihren mittleren Lagen hat die kontinuierliche Phasenumwandlung auch displazive Anteile. Eine displazive Phasenumwandlung kann als das „Ausfrieren“ einer Gitterschwingung aufgefasst werden. Eine solche ausgefrorene Gitterschwingung beschreibt das „Weichwerden“ des Kristallgitters gegenüber einem Phonon bestimmter Symmetrie und wird daher *soft mode* genannt.^[29] In dem Kristallgitter der Basisstruktur kann eine Auslenkung der Atome, die dieser Normalschwingung entspricht, sehr leicht erfolgen. Bei einer Temperaturniedrigung

geht die Frequenz dieser Gitterschwingung gegen Null. Die Wellenlänge der ausgefrorenen Gitterschwingung ist dann gleich dem Modulationswellenvektor \mathbf{q} .^[29] Das Auftreten einer Kombination von displaziver Phasenumwandlung und Ordnungs-Unordnungs-Phasenumwandlung in Festkörpern ist durchaus nicht ungewöhnlich und wird auch bei einigen der in der Einleitung erwähnten Ferroelektrika beobachtet.^[18, 29]

Kühlt man die Basisstruktur von **1** langsam ab, beginnt die Gitterschwingung auszufrieren und die Perchlorationen ordnen sich allmählich aus. Im Beugungsbild macht sich dies durch das Auftreten von Überstrukturreflexen bemerkbar. Bei Raumtemperatur findet man im Beugungsmuster von **1** nur Satelliten erster Ordnung, die von diffusen Streifen überlagert sind (s. Kapitel 3.2). Kühlt man weiter ab, so treten Satellitenreflexe zweiter und dritter Ordnung auf und die diffusen Streifen verschwinden gleichzeitig. Man kann daher sagen, dass die Intensität der diffusen Streifen an den Positionen der Satellitenreflexe „kondensiert“. Bezüglich der Hauptreflexe können die Satelliten im Beugungsbild mit ganzzahligen Vielfachen des Vektors $\mathbf{q} = (0, \beta, \frac{1}{2})$ beschrieben werden (295 K: $\beta = 0,299(1)$; 170 K: $\beta = \frac{1}{3}$).

Durch die kontinuierliche strukturelle Phasenumwandlung geht in der Kristallstruktur die C-Zentrierung verloren und die Translationsperiode entlang [001] verdoppelt sich. Dabei bilden sich Domänen, deren relative Lage zueinander den im Zuge der Auslichtung abgebauten Translationen entspricht. Die Domänen stehen somit in einer eindeutigen Phasenbeziehung zueinander. Die aus den integralen Auslöschungen abgeleiteten Translationen repräsentieren genau diese abgebauten Translationen (s. Kapitel 3.3.3). Durch die Bildung von Antiphasendomänen werden diese Translationen indirekt konserviert.

Da sich die temperaturabhängige Komponente β des q -Vektors in b -Richtung auswirkt, ist die Wellenlänge λ der Modulation mit $\lambda = |\mathbf{q}^i|^{-1}$ bei 170 K gleich 25,05 Å. Die Modulation ist somit kommensurabel mit der Translationsperiode b . Die Domänengrenzen liegen daher innerhalb der Elementarzelle der 3×2 -fachen Überstruktur immer an der gleichen Stelle. In die Periode der Modulationswelle passen entlang [010] jeweils drei Pseudoelementarzellen (mit den Gitterkonstanten $a, b, C = 2c$). In Abbildung 47 ist die Domänenstruktur für die kommensurabel modulierte Tieftemperaturstruktur von **1** schematisch dargestellt.

In der Raumtemperaturstruktur von **1** beträgt die Wellenlänge der Modulation $\lambda = 27,99$ Å, wodurch die Modulation inkommensurabel zu der Translationsperiode b ist. Die Domänengrenzen liegen daher nicht mehr an gleichen Stellen innerhalb der entlang [010]

aufeinander folgenden Pseudoelementarzellen. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann aber davon ausgegangen werden, dass sich in Abständen von $83,70 \text{ \AA}$ ($= 10 b$) die Atomanordnungen entlang $[010]$ wiederholen (s. Kapitel 3.2).

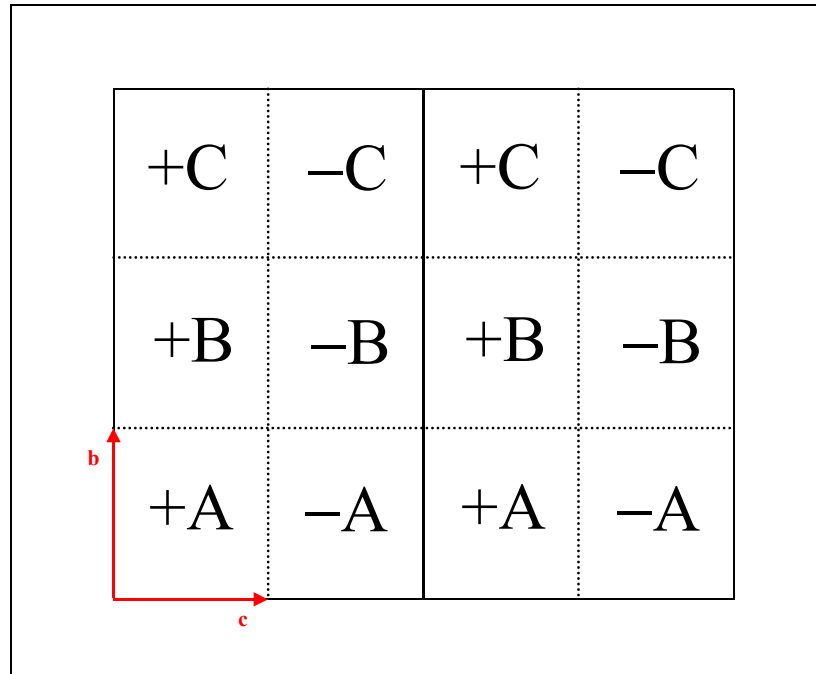


Abbildung 47: Schematische Darstellung der Domänenstruktur von **1** bei 170 K. Zur Vereinfachung wird eine Struktur mit nur einem unabhängigen Atom in der Elementarzelle einer einfach primitiven gemittelten Struktur und mit einer einfachen sinusförmigen Modulation angenommen, so dass gilt $\mathbf{A} = \mathbf{u}(\bar{x}_4)$ und $-\mathbf{A} = \mathbf{u}(\bar{x}_4 + \frac{1}{2})$. Die drei Amplituden **A**, **B** und **C** ergeben sich nach Gleichung (83) als $\mathbf{A} = \mathbf{u}(\mathbf{q} \cdot \bar{\mathbf{r}} + 0,07)$, $\mathbf{B} = \mathbf{u}(\mathbf{q} \cdot \bar{\mathbf{r}} + 0,07 + \frac{1}{3})$ und $\mathbf{C} = \mathbf{u}(\mathbf{q} \cdot \bar{\mathbf{r}} + 0,07 + \frac{2}{3})$. Die gestrichelt gezeichneten Zellen sind die Elementarzellen der gemittelten Struktur, die durchgezogenen Linien definieren die Elementarzellen der 3×2 -fachen Überstruktur.

Wie in Kapitel 3.3.4.3 ausführlich diskutiert wurde, sind bei einer kommensurabel modulierten Struktur in Abhängigkeit von dem Phasenreferenzpunkt t mehrere dreidimensionale Raumgruppen für die Überstrukturbeschreibung möglich. Die $(3+1)$ -dimensionale Überraumgruppe $C2/m(0, \beta, \frac{1}{2})$ kann als Obergruppe der möglichen dreidimensionalen Raumgruppen $I2/a$, $I2/m$ und $I2$ verstanden werden. In Abbildung 48 ist ein Gruppe-Untergruppe-Bezug^[140] zwischen den möglichen dreidimensionalen Raumgruppen der Überstruktur und der Raumgruppe der gemittelten Struktur bzw. der nicht modulierten Hochtemperaturphase dargestellt, der den Symmetrieabbau durch die Phasenumwandlung verdeutlichen soll. Die Raumgruppe der gemittelten Struktur stellt die Obergruppe dar, von

der der Symmetrieabbau ausgeht. Die acentrischen Raumgruppen Im und Ia kommen als maximale Untergruppen nicht in Frage, da der q -Vektor invariant unter der zweizähligen Achse ist (s. Kapitel 3.3.3). Dadurch bleibt die zweizählige Achse immer als Symmetrieelement erhalten.

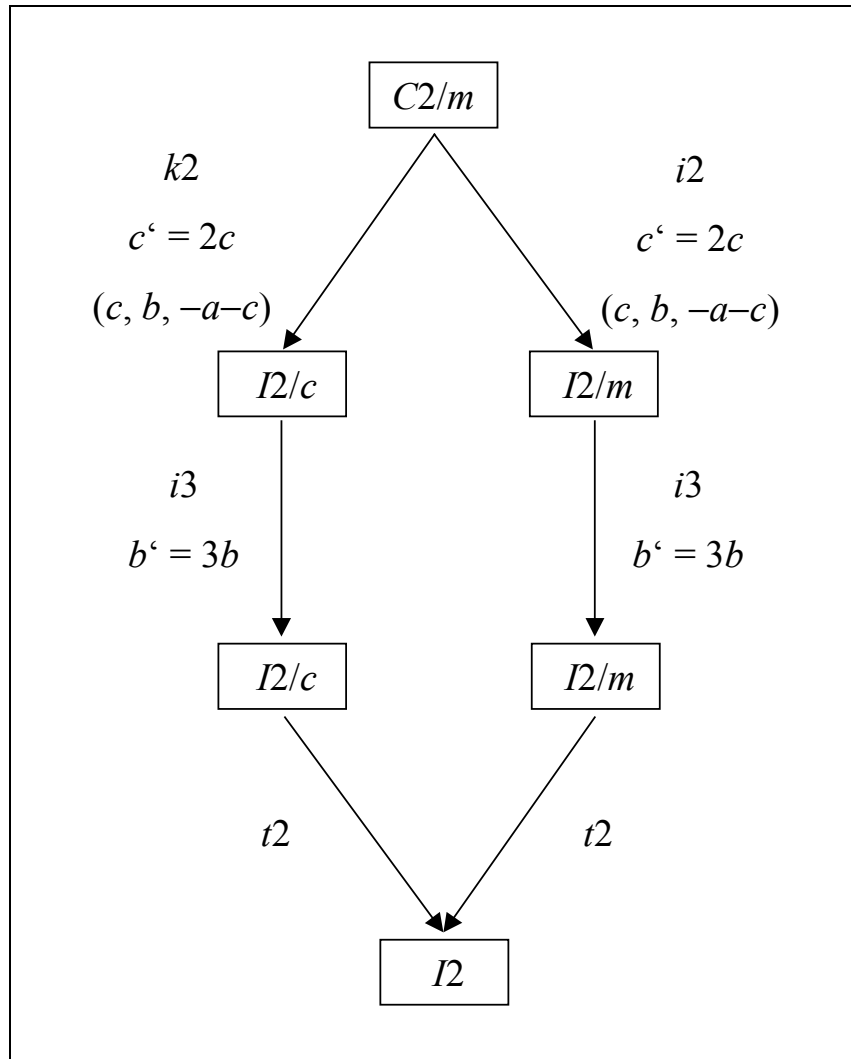


Abbildung 48: Darstellung der Symmetriebeziehung zwischen der Raumgruppe der gemittelten Struktur und den möglichen Raumgruppen der 3×2 -fachen Überstruktur in Form eines Symmetriestammbaums.^[140] Die Hermann-Mauguin-Symbole der Raumgruppen sind durch Pfeile verbunden, wobei der Pfeil von der Obergruppe zur maximalen Untergruppe zeigt. Die Art der Symmetriereduktion und der Index der Untergruppe werden in der Pfeilmitte angegeben (k = klassengleich, i = isomorph, t = translationengleich). Erfolgt eine Zelltransformation, so werden die Basisvektoren der zur Untergruppe gehörenden Zelle als Linearkombinationen der Basisvektoren der zur Obergruppe gehörenden Zelle ausgedrückt und in Klammern angegeben.

Wie ist aber nun die Entstehung der modulierten Kristallstrukturen von **1** unter chemischen Gesichtspunkten zu verstehen? Strukturelle Phasenumwandlungen gehen immer aus anharmonischen Wechselwirkungen zwischen den Atomen einer Festkörperstruktur hervor.^[29] Für das Auftreten von kontinuierlichen strukturellen Phasenumwandlungen zwischen inkommensurabel und kommensurabel modulierten Strukturen müssen, wie in der Einleitung dargelegt wurde, immer kurzreichweitige konkurrierende Wechselwirkungen vorliegen. In der Kristallstruktur von **1** könnten solche konkurrierenden Wechselwirkungen die elektrostatischen Kräfte zwischen den Komplexionen und die sehr starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Kationen sein. Die Kationen sind über die sehr starken Wasserstoffbrückenbindungen in den $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Gruppen zu Ketten verbunden, die parallel zu $[001]$ verlaufen. Jede Kette ist in der a,b -Ebene von sechs Perchlorationen umgeben. Die Perchlorationen liegen entlang $[001]$ alle auf der Höhe der $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Brückengliganden. Dadurch kommen sich die in a -Richtung benachbarten Perchlorationen und die in b -Richtung versetzt zueinander liegenden Perchlorationen recht nahe. Die Abstände zwischen den sechs Perchlorationen innerhalb der a,b -Ebene sind sich sehr ähnlich. Die Minimierung der Abstoßung zwischen den Perchlorationen ist sicherlich eine Ursache für das Vorliegen unterschiedlicher Orientierungen für die $[\text{ClO}_4]^-$ -Tetraeder. Offensichtlich resultieren aus den Wechselwirkungen zwischen den Perchlorationen untereinander und aus den Wechselwirkungen der Perchlorationen mit den aquahydroxo-verbrückten Ketten Passungsprobleme, die zu der Ausbildung einer Modulation in Form einer Ebenenwelle entlang der b -Richtung führen. Die für das Ausbilden der Modulationswelle verantwortlichen konkurrierenden Wechselwirkungen in Verbindung **1** können über das *ANNNI*-Modell mit wahrscheinlich ähnlichen Ansätzen, wie sie für die Verbindungen vom β - K_2SO_4 -Typ entwickelt wurden, detailliert beschrieben werden.^[18, 29]

Die wenigen Informationen, die über die $(3+2)$ -dimensional moduliert Struktur bei 130 K zur Verfügung stehen, erlauben nur eine grobe Mutmaßung über den Verlauf der Modulationswellen in dieser Tieftemperaturphase. Aus der Lage der Satelliten kann angenommen werden, dass bei 130 K in den benachbarten Ketten von Kationen, die parallel der a,c -Ebene verlaufen, nicht mehr identische Bindungsverhältnisse in den $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Brücken vorliegen. Um detaillierte Aussagen über die Auswirkung der Modulationswellen in dieser modulierten Tieftemperaturstruktur treffen zu können, müssten die Reflexintensitäten im Beugungsmuster von **1** bei 130 K möglichst genau gemessen werden.

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die modulierte Kristallstruktur der komplexionischen Verbindung *trans*-Tetraamminaquahydroxorhodium(III)-diperchlorat (**1**) eingehend untersucht. Zu diesem Zweck wurden bei mehreren Temperaturen Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt. Das Vorliegen einer eindimensionalen Modulationswelle im Temperaturbereich von 295 K bis 170 K konnte durch das Auftreten von Satellitenreflexen eindeutig belegt werden. Die Satellitenreflexe lassen sich mit Hilfe des Modulationswellenvektors $\mathbf{q} = (0, \beta, \frac{1}{2})$ ganzzahlig indizieren, wobei die Komponente β eine charakteristische Temperaturabhängigkeit zeigt. Die Modulationswelle setzt sich in Form von Ebenenwellen entlang [010] durch den Kristall fort. Beugungsexperimente bei 130 K lieferten erste Hinweise auf das Vorliegen einer zweidimensional modulierten Kristallstruktur.

Anhand der gemittelten Struktur wurde demonstriert, dass bei der Vernachlässigung der Satellitenreflexe unrealistisch kurze interatomare Abstände und Bindungslängen auftreten können. Das für die gemittelte Struktur entwickelte Fehlordnungsmo­dell beschreibt die periodisch modulierte Struktur von **1** nur unzureichend.

Der zur Lösung und Verfeinerung solcher modulierten Strukturen von *de Wolff, Janssen* und *Janner* entwickelte $(3+d)$ -dimensionale Überraumformalismus wurde in einem eigenen Kapitel ausführlich vorgestellt und dann anhand der Strukturen der eindimensional kommensurabel modulierten Tieftemperaturphase, die bei 170 K vorliegt, und der inkommensurabel modulierten Raumtemperaturphase von **1** ausgiebig diskutiert.

Mit Hilfe der Beschreibung im $(3+1)$ -dimensionalen Überraum konnte die Symmetrie der kommensurabel modulierten Tieftemperaturstruktur von **1** vollständig erfasst werden und eine detaillierte Strukturaufklärung in der $(3+1)$ -dimensionalen Überraumgruppe $C2/m(0, \beta, \frac{1}{2})$ durchgeführt werden. Die Strukturlösung gelang durch die Interpretation der $(3+1)$ -dimensionalen Patterson-Funktion. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Gütefaktoren von dem globalen Phasenparameter t ergab, dass die kommensurabel modulierte Tieftemperaturstruktur von **1** als 3×2 -fache Überstruktur in der dreidimensionalen Raumgruppe $I2$ beschrieben werden kann.

Die Strukturbeschreibung in dieser acentrischen Raumgruppe erfolgte mit Hilfe von Modulationsfunktionen. Die Modulationsfunktionen der y -Koordinaten aller Atome zeigen

einen ausgeprägten anharmonischen Verlauf. In der Tieftemperaturphase treten drei verschiedene kristallographisch unabhängige $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Brückenliganden auf, die die Komplexkationen zu Ketten entlang $[001]$ verknüpfen. Die sehr kurzen O-O-Abstände belegen, dass in den $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Brückenliganden sehr starke Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen. Die Perchlorationen liegen in zwei unterschiedlichen Orientierungen vor, die, über den gesamten Kristall betrachtet, mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von $\frac{2}{3}$ zu $\frac{1}{3}$ populiert sind. Da keine Anzeichen einer Fehlordnung gefunden wurden, muss angenommen werden, dass die modulierte Struktur der Tieftemperaturphase geordnet ist.

In der Kristallstruktur der inkommensurabel modulierten Raumtemperaturphase musste der anharmonische Verlauf der displaziven Modulationswelle mit linearen Modulationsfunktionen beschrieben werden, da im Beugungsexperiment bei 295 K nur Satelliten erster Ordnung eindeutig detektiert werden konnten. Die Modulationsfunktionen zeigen einen vergleichbaren Verlauf zu denen der Tieftemperaturphase. Allerdings deutet der Verlauf der Besetzungsfaktor-modulation der Perchlorationen und das Auftreten von diffusen Streifen im Beugungsmuster auf einen gewissen Grad an Fehlordnung in der Raumtemperaturstruktur hin.

Die Versuche, die Modulationswelle in den Strukturen der beiden Phasen vernünftig im dreidimensionalen Raum mit entsprechenden Parametern zu erfassen, führten zu keinen befriedigenden Ergebnissen. Die Methoden der konventionellen Kristallographie sind somit nicht geeignet für die Beschreibung der modulierten Kristallstruktur.

Die Ergebnisse aus den Röntgenbeugungsexperimenten verdeutlichen, dass die inkommensurabel modulierte Raumtemperaturphase über eine kontinuierlich verlaufende strukturelle Phasenumwandlung in die kommensurabel modulierte Tieftemperaturphase übergeht. Mit Hilfe der Gruppentheorie konnte ein Gruppe-Untergruppe-Bezug erstellt werden, der die Interpretation der modulierten Kristallstruktur von **1** als Antiphasendomänenstruktur zulässt. Der Mechanismus der kontinuierlichen Phasenumwandlung enthält Elemente einer displaziven Phasenumwandlung und einer Ordnungs-Unordnungs-Phasenumwandlung. Aus den vorliegenden Ergebnissen erscheint es sehr plausibel, dass den sehr starken Wasserstoffbrückenbindungen in den $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Brücken dabei eine Schlüsselrolle zukommt. Die Modulation des O-O-Abstandes in den $[\text{H}_3\text{O}_2]^-$ -Brücken verdeutlicht, dass sich der Abstand zwischen Donor- und Akzeptoratom einer sehr starken Wasserstoffbrückenbindung durch die Einflüsse der unmittelbaren Umgebung kontinuierlich ändern kann.

5 Literaturverzeichnis

- [1] C. S. Hurlbut, *Dana's Manual of Mineralogy*, Wiley, New York, **1959**.
- [2] C. Giacovazzo, *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, **1995**.
- [3] A. Guinier, *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Dover Publ., New York, **1994**.
- [4] M. Von Laue, *Röntgenstrahleninterferenzen*, Becker & Erler, Leipzig, **1941**.
- [5] A. E. H. Tutton, *The Natural History of Crystals*, Kegan, Trench, Trubner & Co. London, **1924**.
- [6] Y. I. Frenkel & T. Kontorowa, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1938**, 8, 1340.
- [7] F. C. Frank & J. H. Van der Merwe, *Proc. Roy. Soc. London A* **1949**, 198, 205.
- [8] P. M. Chaikin & T. C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics*, Cambridge University Press, **1997**.
- [9] P. M. de Wolff, *Acta Cryst. A* **1974**, 30, 777.
- [10] W. van Aalst, J. den Hollander, W. J. Peterse & P. M. de Wolff, *Acta Cryst. B* **1976**, 32, 47.
- [11] P. M. de Wolff, *Acta Cryst. A* **1977**, 33, 493.
- [12] P. M. de Wolff, T. Janssen & A. Janner, *Acta Cryst. A* **1981**, 37, 625.
- [13] T. Janssen & A. Janner, *Adv. Phys.* **1987**, 36, 519.
- [14] S. van Smaalen, *Cryst. Rev.* **1995**, 4, 79.
- [15] A. Yamamoto, *Acta Cryst. A* **1996**, 52, 509.
- [16] T. Janssen in *Methods of Structural Analysis of Modulated Structures and Quasisttructures*, (Hrsg.: J. M. Perez-Mato, F. J. Zuniga & G. Madariaga), World Scientific, Singapore, **1991**, S. 3-19.
- [17] H. J. M. Perez-Mato, F. J. Zuniga & G. Madariaga, *Methods of Structural Analysis of Modulated Structures and Quasisttructures*, World Scientific, Singapore, **1991**.

-
- [18] H. Z. Cummins, *Phys. Rep.* **1990**, 185, 211.
- [19] T. Janssen & J. A. Tjon, *Phys. Rev. B* **1982**, 25, 3767.
- [20] J.-C. Toledano & P. Toledano, *The Landau Theory of Phase Transitions*, World Scientific, Singapore, **1987**.
- [21] J. Rouxel, *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structures*, Reidel, Dordrecht, **1986**.
- [22] S. van Smaalen, *Z. Kristallogr.* **1999**, 214, 786.
- [23] P. Delhaes & M. Drillon, *Organic and Inorganic Low-Dimensional Crystalline Materials*, NATO ASI Serie B, Plenum Press, New York, **1987**.
- [24] R. Blinc & A. P. Levanyuk, *Incommensurate Phases in Dielectrics*, North-Holland, Amsterdam, **1986**.
- [25] A. Meerschaut, *Incommensurate Sandwiched Layered Compounds*, Materials Science Forum, Vol. 100 & 101, Trans Tech. Publications, Zürich, **1991**.
- [26] A. Jobst & S. van Smaalen, *Acta Cryst. B* **2002**, 58, 179.
- [27] P. Bak, *Rep. Prog. Phys.* **1982**, 45, 587.
- [28] H. Chailleau & C. Ecolivet in *Incommensurate Sandwiched Layered Compounds*, (Hrsg.: J. Rouxel), Materials Science Forum, Vol. 100 & 101, Trans Tech. Publications, Zürich, **1991**.
- [29] M. T. Dove, *Introduction to Lattice Dynamics*, Cambridge University Press, **1993**.
- [30] T. Janssen, *Japanese J. Appl. Phys. Suppl.* **1985**, 24, 747.
- [31] K. Menke & S. Roth, *Chemie in unserer Zeit* **1986**, 20, 33.
- [32] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 13. Aufl., Oldenbourg, München, **2002**.
- [33] F. J. Zuniga, G. Madariaga, W. A. Paciorek, J. M. Perez-Mato, J. M. Ezpeleta & I. Etxebarria, *Acta Cryst. B* **1989**, 45, 566.
- [34] a) Y. Moritomo, Y. Tokura, T. Mochida, A. Izuoka & T. Sugawara, *J. Phys. Soc. Japan* **1995**, 64, 1892; b) Y. Noda, I. Tamura, T. Hayashide, T. Mochida & T. Sugawara, *J. Korean Phys. Soc. Suppl.* **1996**, 29, 436.

- [35] N. L. Speziali & G. Chapuis, *Acta Cryst. B* **1991**, 47, 757.
- [36] Z. Brozek, D. Mucha & K. Stadnicka, *Acta Cryst. B* **1994**, 50, 465.
- [37] P. Colomban, *Proton Conductors*, Cambridge University Press, **1992**.
- [38] P. Loubeyre, R. Le Toullec, E. Wolanin, M. Hanfland & D. Hausermann, *Nature* **1999**, 397, 503.
- [39] I. P. Aleksandrova, O. V. Rosanov, A. A. Sukhovskiy & Y. N. Moskvich, *Phys. Lett.* **1983**, 95A, 339.
- [40] G. Eckold, H. Grimm & M. Stein-Arsic, *Physica B* **1992**, 180 & 181, 336.
- [41] M. Karayanni, G. Papavassiliou, M. Fardis, F. Milia & J. Dolinsek, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 3534.
- [42] a) P. Rabiller, J. Etrillard, L. Toupet, J. M. Kiat, P. Launois, V. Petricek & T. Breczewski, *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, 13, 1653; b) K. D. M. Harris, *J. Mol. Struct.* **1996**, 374, 241.
- [43] J. Peterkova, M. Dusek, V. Petricek & J. Loub, *Acta Cryst. B* **1998**, 54, 809.
- [44] V. B. Gillard, W. Paciorek, K. Schenk & G. Chapuis, *Acta Cryst B* **1996**, 52, 1036.
- [45] V. B. Gillard, W. Paciorek, K. Schenk & G. Chapuis, *Acta Cryst B* **1998**, 54, 31.
- [46] a) G. Chapuis, *Cryst. Rev.* **1996**, 5, 109; b) Y. Pan, G. Chapuis & D. Brown, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 184205; c) Y. Pan, D. Brown & G. Chapuis, *Ferroelectrics* **2001**, 250, 107.
- [47] N. N. Greenwood & A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, Weinheim, VCH, **1990**.
- [48] W. Frank & G. J. Reiß, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4593 und darin zitierte Literatur.
- [49] J. Graf, G. J. Reiß & W. Frank, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2000**, 17, 162.
- [50] M. E. Tuckerman, D. Marx, M. L. Klein & M. Parrinello, *Science* **1997**, 275, 817.
- [51] a) D. Marx, *Spektrum der Wissenschaft* **1999**, 7, 21; b) D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter & M. Parrinello, *Nature* **1999**, 397, 601.
- [52] M. E. Tuckerman, D. Marx & M. Parrinello, *Nature* **2002**, 417, 925.

- [53] K.-D. Kreuer, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 610.
- [54] N. Agmon, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 319, 247.
- [55] P. Schuster, G. Zundel & C. Sandorfy, *The Hydrogen Bond*, North-Holland Publ. Co. Amsterdam, **1976**.
- [56] A. B. Yaroslavtsev, Z. N. Prozorovskaya & V. F. Chuvaev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1990**, 35, 936.
- [57] W. Frank & G. J. Reiß, *Z. Naturforsch. B* **1996**, 51, 1459.
- [58] W. Frank & G. J. Reiß, *Z. Naturforsch. B* **1996**, 51, 1464.
- [59] W. Frank & G. J. Reiß, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1355.
- [60] M. Bujak & W. Frank, *Z. Naturforsch. B* **2002**, 57, 1391.
- [61] W. Frank & J. Graf, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [62] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Oxford University Press, **1984**.
- [63] M. Wiebcke, G. Engelhardt, J. Felsche, P. Kempa, P. Sieger, J. Schefer & P. Fischer, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 392.
- [64] G. Engelhardt, P. Sieger & J. Felsche, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1248.
- [65] M. Wiebcke, P. Sieger, J. Felsche, G. Engelhardt, P. Behrens & J. Schefer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1321.
- [66] H. Jacobs & U. Metzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 597, 97.
- [67] H. Jacobs, T. Tacke & J. Kockelkorn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 516, 67.
- [68] H. Jacobs, B. Harbrecht, P. Müller & W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 491, 154.
- [69] R. E. Lechner, H. J. Bleif, H. Dachs, R. Marx & M. Stahn, *Solid State Ionics* **1991**, 46, 25.
- [70] I. Gennick & K. M. Harmon, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2214.
- [71] a) K. Hermansson & J. O. Thomas, *Acta Cryst. B* **1982**, 38, 2555; b) K. Hermansson & S. Lunell, *Acta Cryst. B* **1982**, 38, 2563.

- [72] H. Rütter, *Dissertation*, Universität Düsseldorf, **1991**.
- [73] H. Rütter & D. Mootz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 601, 73.
- [74] D. Mootz & H. Rütter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 608, 123.
- [75] K. Abu-Dari, D. F. Freyberg & K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2427.
- [76] D. Mootz & D. Stäben, *Z. Naturforsch. B* **1992**, 47, 263.
- [77] A. Bino & D. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4383.
- [78] M. Ardon & A. Bino, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1343.
- [79] M. Ardon, A. Bino & K. Michelsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1986.
- [80] M. Ardon & A. Bino, *Struct. Bonding* **1987**, 65, 1.
- [81] G. Krüger, A. Roodt, J. G. Leipoldt & R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3073.
- [82] M. Kosugi, S. Hikichi, M. Akita & Y. Moro-Oka, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2567 und darin zitierte Literatur.
- [83] M. Ruf, K. Weis & H. Vahrenkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9288.
- [84] P. A. Goodson, J. Glerup, D. J. Hodgson, N. B. Jensen & K. Michelsen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2783.
- [85] W. Frank, T. Stetzer & L. Heck, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 189.
- [86] R. D. Lorentz, A. Bino & J. E. Penner-Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 8116.
- [87] D. T. Puerta & Seth M. Cohen, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 337, 459.
- [88] H. Taube, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 315.
- [89] L. Lopes, J. de Laat & B. Legube, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2505.
- [90] M. Ardon, A. Bino, K. Michelsen & E. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5855.
- [91] U. Bossek, K. Wieghardt, B. Nuber & J. Weiss, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1093.
- [92] G. Giester & J. Zemmann, *Z. Kristallogr.* **1987**, 179, 431.
- [93] G. Giester, *Z. Kristallogr.* **1989**, 187, 239.
- [94] G. Chevrier, G. Giester, D. Jarosch & J. Zemmann, *Acta Cryst. C* **1990**, 46, 175.

- [95] G. Chevrier, G. Giester & J. Zemann, *Z. Kristallogr.* **1993**, 206, 7.
- [96] B. Durham, S. R. Wilson, D. J. Hodgson & T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 600.
- [97] R. van Eldik, A. Roodt & J. G. Leipoldt, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 129, L41.
- [98] F. Lianza, A. Albinati & B. Lippert, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 255, 313.
- [99] M. Ardon, A. Bino, K. Michelsen, E. Pedersen & R. C. Thompson, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4147.
- [100] G. de Munno, D. Viterbo, A. Caneschi, F. Lloret & M. Julve, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1585.
- [101] J. Thomas, *Solid State Ionics* **1995**, 77, 275.
- [102] C. Chaudhuri, Y.-S. Wang, J. C. Jiang, Y. T. Lee, H.-C. Chang & G. Niedner-Schatteburg, *J. Mol. Phys.* **2001**, 99, 1161.
- [103] J. M. Perez-Mato, G. Madariaga, F. J. Zuniga & A. Garcia Arribas, *Acta Cryst. A* **1987**, 43, 216.
- [104] U. Dehlinger, *Z. Kristallogr.* **1927**, 65, 615.
- [105] P. Coppens, *Acta Cryst B* **1995**, 51, 402.
- [106] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias & J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53, 1951.
- [107] W. Steurer, *Z. Kristallogr.* **1990**, 190, 179.
- [108] O. Greis, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, 38, 1346.
- [109] P. W. Stephens & A. I. Goldman, *Spektrum der Wissenschaft* **1991**, 6, 48.
- [110] C. Janot, *Quasicrystals*, Clarendon Press Oxford, 2. Aufl., **1994**.
- [111] F. Axel & D. Gratias, *Beyond Quasicrystals*, Springer-Verlag Berlin, **1995**.
- [112] T. Janssen, *Acta Cryst. A* **1986**, 42, 261.
- [113] *International Tables for Crystallography, Vol. A* (Hrsg.: T. Hahn), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1992**.

- [114] J. M. Perez-Mato in *Methods of Structural Analysis of Modulated Structures and Quasicrystals*, (Hrsg.: J. M. Perez-Mato, F. J. Zuniga & G. M. Madariaga), World Scientific, Singapore, **1991**, S. 117.
- [115] V. Heine, *Nature* **2000**, *403*, 836.
- [116] T. Janssen, A. Janner, A. Looijenga-Vos & P. M. de Wolff in *International Tables for Crystallography, Vol. C* (Hrsg.: A. J. C. Wilson), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1992**, S. 797.
- [117] V. Petricek, P. Coppens & P. Becker, *Acta Cryst. A* **1985**, *41*, 478.
- [118] V. Petricek & P. Coppens, *Acta Cryst. A* **1988**, *44*, 235.
- [119] G. Burns & A. M. Glazer, *Space Groups for Solid State Scientists*, 2. Aufl., Academic Press, Boston, **1990**.
- [120] H. Böhm, *Acta Cryst. A* **1975**, *31*, 622.
- [121] V. Petricek & M. Dusek, *The crystallographic computing system JANA2000*, Academy of Science, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, **2000**.
- [122] S. N. Anderson & F. Basolo, *Inorganic Syntheses* **1963**, *7*, 214.
- [123] J. A. Osborn, K. Thomas & G. Wilkinson, *Inorganic Syntheses* **1972**, *13*, 213.
- [124] a) R. S. Evans, E. A. Hopcus, J. Bordner & A. F. Schreiner, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1973**, *3*, 235; b) M. Weishaupt, H. Bezler & J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *440*, 52.
- [125] B. A. Coyle & J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1105.
- [126] K. Thomas, J. A. Osborn, A. R. Powell & G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1801.
- [127] T. M. Stetzer, *Dissertation*, Universität Saarbrücken, **1987**.
- [128] L. H. Skipsted & P. C. Ford, *Acta Chem. Scand. A* **1980**, *34*, 109.
- [129] A. Janner & B. Dam, *Acta Cryst. A* **1989**, *45*, 115.
- [130] P. Bennema, K. Balzuweit, B. Dam, H. Meekes, M. Verheijen & L. J. P. Vogels, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1991**, *24*, 186.

- [131] S. van Smaalen, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 2419.
- [132] a) P. Hartman & W. G. Perdok, *Acta Cryst.* **1955**, *8*, 49; b) P. Hartman in *Morphology of Crystals*, Part A (Hrsg.: I. Sunagawa), D. Reidel, Dordrecht, **1987**, S. 269–319.
- [133] S. van Smaalen, *Acta Cryst. A* **1999**, *55*, 401.
- [134] H. Mashiyama, K. Hasebe & S. Tanisaki, *J. Phys. Soc. Japan B* **1980**, *49*, 92.
- [135] W. Frank, *persönliche Mitteilung*.
- [136] Stoe & Cie GmbH, *QVECTORS – A Program for the Integration of Reflection Intensities from Incommensurately Modulated Crystals*, Darmstadt, **2000**.
- [137] a) A. Schönleber, M. Meyer & G. Chapuis, *NADA – A Computer Program for Simultaneous Refinement of Orientation Matrix and Modulation Vectors*, Universität Lausanne, Schweiz, **2001**; b) A. Schönleber, M. Meyer & G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **2001**, *34*, 777.
- [138] Stoe & Cie GmbH, *SPACE – A Program for Calculating Undistorted Views of Layers of the Reciprocal Space*, Darmstadt, **2000**.
- [139] H. Wondratschek & W. Jeitschko, *Acta Cryst. A* **1976**, *32*, 664.
- [140] H. Bärnighausen, *Communications in Mathematical Chemistry MATCH* **1980**, *9*, 139.
- [141] H. Böhm, *Z. Kristallogr.* **1975**, *143*, 56.
- [142] a) T. Proffen & R. Neder, *J. Appl. Cryst.* **1996**, *29*, 727; b) T. Proffen & R. Neder, *Tutorial X-Ray Diffraction* (<http://www.uni-wuerzburg.de/mineralogie/crystal/teaching/teaching.html>), **1996**.
- [143] a) G. Lu, *PATTERN – A Precession Simulation Program for Displaying Reciprocal Space Reflection Data*, Universität Uppsala, Schweden, **1999**; b) *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 375.
- [144] A. Janner & T. Janssen, *Communications in Mathematical Chemistry MATCH* **1981**, *10*, 5.
- [145] A. Janner & T. Janssen, *Europhys. News* **1982**, *12*, 1.
- [146] H. Meekes, T. Rasing, P. Wyder, A. Janner & T. Janssen, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 4240.

- [147] R. L. Withers & J. A. Wilson in *Current Issues in Condensed Matter Structure* (Hrsg.: A. M. Stoneham), **1987**, S. 59.
- [148] J. Purgahn, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **1998**.
- [149] H. Jagodzinski, *Prog. Crystal Growth and Charact.* **1987**, *14*, 47.
- [150] F. Frey, *Acta Cryst. B* **1995**, *51*, 592.
- [151] T. Welberry & B. D. Butler, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2369.
- [152] S. Ravy, P. Albouy, S. Megtert, R. Moret, J. P. Pouget & R. Comes, *Phase Transitions* **1989**, *16 / 17*, 193.
- [153] X.-J. Wu & S. Horiuchi, *Acta Cryst. A* **1991**, *47*, 11.
- [154] F. Frey, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 257.
- [155] T. Höche, W. Neumann, S. Esmailzadeh, R. Uecker, M. Lentzen & C. Rüssel, *J. Solid State Chem.* **2002**, *166*, 15.
- [156] A. Yamamoto, *Superspace Groups for Two-dimensionally Modulated Structures*, (<http://quasi.nims.go.jp/yamamoto/spgr.new.html>), **1996**.
- [157] Stoe & Cie GmbH, *STADIA – Steuerprogramm für ein automatisches Vierkreisdiffraktometer*, Darmstadt, **1997**.
- [158] M. F. Klapdor, *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf, **1992**.
- [159] S. van Smaalen, V. Petricek, M. Dusek & J. Lüdecke, *Workshop Structural Analysis of Incommensurately Modulated Crystals and Composite Crystals*, Universität Bayreuth, **2000**.
- [160] G. Chapuis, M. Farkas-Jahnke, J. M. Perez-Mato, M. Senechal, W. Steurer, C. Janot, D. Pandey & A. Yamamoto, *Acta Cryst. A* **1997**, *53*, 95.
- [161] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97 – A Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1997**.
- [162] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97 – A Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.

- [163] A. C. Larson in *Crystallographic Computing* (Hrsg.: F. R. Ahmed), Munksgaard, Copenhagen, **1970**, S. 291.
- [164] a) P. Becker & P. Coppens, *Acta Cryst. A* **1974**, *30*, 129; b) P. Becker & P. Coppens, *Acta Cryst. A* **1974**, *30*, 148.
- [165] D. Watkin, *Acta Cryst. A* **1994**, *50*, 411.
- [166] R. Spagna & M. Cavalli, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 934.
- [167] T. Rimura & T. Sakurai, *J. Solid State Chem.* **1980**, *34*, 369.
- [168] a) J. K. Beattie, S. P. Best, F. H. Moore, B. W. Skelton & A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1993**, *46*, 1337; b) A. Mäurer, D. K. Breitingner & R. Breiter, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 1187.
- [169] V. Schomaker & K. N. Trueblood, *Acta Cryst. B* **1968**, *24*, 63.
- [170] I. D. Brown, *Acta Cryst. A* **1976**, *32*, 786 und darin zitierte Literatur.
- [171] J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 91.
- [172] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- [173] P. Schiebel, W. Prandl, R. Papoular & W. Paulus, *Acta Cryst. A* **1996**, *52*, 189.
- [174] W. C. Hamilton & J. A. Ibers, *Hydrogen Bonding in Solids*, W. A. Benjamin Inc. New York, **1968**.
- [175] H. Brown, H. Bülow, J. Neubüser, H. Wondratschek & H. Zassenhaus, *Crystallographic Groups of Four-dimensional Space*, John Wiley & Sons, New York, **1978**.
- [176] D. Colaitis, *J. Solid State Chem.* **1989**, *83*, 158.
- [177] W. J. Schutte & J. L. de Boer, *Acta Cryst. B* **1993**, *49*, 579.
- [178] C. Li, Y. Bando, M. Nakamura & N. Kimizuka, *J. Solid State Chem.* **1999**, *142*, 174.
- [179] W. J. A. M. Peterse & J. H. Palm, *Acta Cryst.* **1966**, *20*, 147.
- [180] W. Steurer, *Acta Cryst. A* **1987**, *43*, 36.

- [181] a) S. B. Xiang, H. F. Fan, X. J. Wu, F. H. Li & Q. Pan, *Acta Cryst. A* **1990**, *46*, 929;
b) Z. Q. Fu & H. F. Fan, *J. Appl. Cryst.* **1994**, *27*, 124.
- [182] W. Steurer & H. Jagodzinski, *Acta Cryst. B* **1988**, *44*, 344.
- [183] A. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 5941.
- [184] a) V. Schomaker & K. N. Trueblood, *Acta Cryst. B* **1968**, *24*, 63; b) C. K. Johnson & H. A. Levy in *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV (Hrsg.: J. A. Ibers & W. C. Hamilton), Kynoch Press, Birmingham, **1974**.
- [185] S. Schmid, J. G. Thompson, R. L. Withers, V. Petricek, N. Ishizawa & S. Kishimoto, *Acta Cryst. B* **1997**, *53*, 851.
- [186] I. Cisarova, K. Maly & V. Petricek, *Acta Cryst. A* **1993**, *49*, 336.
- [187] a) V. Petricek, A. van der Lee & M. Evain, *Acta Cryst. A* **1995**, *51*, 529; b) F. Boucher, M. Evain & V. Petricek, *Acta Cryst. B* **1996**, *52*, 100.
- [188] S. van Smaalen, *Acta Cryst. A* **1987**, *43*, 202.
- [189] J. L. Baudour & M. Sanquer, *Acta Cryst. B* **1983**, *39*, 75.
- [190] G. Madariaga, F. J. Zuniga, W. A. Paciorek & E. H. Bocanegra, *Acta Cryst. B* **1990**, *46*, 620.
- [191] K. Fütterer, S. Schmid, J. G. Thompson & R. L. Withers, *Acta Cryst. B* **1995**, *51*, 688.
- [192] J. Lüdecke, A. Jobst, E. Morre, C. Geibel, H.-G. Krane & S. van Smaalen, *Phys. Rev. B* **1999**, *82*, 3633.
- [193] M. J. Drewit, M. Niedermann & M. C. Baird, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *340*, 207.
- [194] F. E. Rohrer, H. Lind, L. Eriksson, A.-K. Larsson & S. Lidin, *Z. Kristallogr.* **2000**, *215*, 650.
- [195] M. Ruck, *Z. Kristallogr.* **2000**, *215*, 148.
- [196] S. van Smaalen & V. Petricek, *Acta Cryst. A* **1992**, *48*, 610.
- [197] J. M. Perez-Mato, G. Madariaga & M. J. Tello, *Phys. Rev. B* **1984**, *30*, 1534.
- [198] L. Ecoro, J. M. Perez-Mato & R. Withers, *Z. Kristallogr.* **2000**, *215*, 727.

-
- [199] M. Dusek, G. Chapuis, P. Schobinger-Papamantellos, C. Wilkinson, V. Petricek, L. D. Tung & K. H. J. Buschow, *Acta Cryst. B* **2000**, 56, 959.

Anhang

A Experimentelle Methoden und verwendete Programme

Die röntgenographischen Einkristalluntersuchungen wurden an einem Vierkreisdiffraktometer *AED2* (Firma *Stoe & Cie GmbH*) und an einem einkreisigen Diffraktometer mit Flächendetektor *IPDS* (Firma *Stoe & Cie GmbH*) durchgeführt. Beide Diffraktometer sind für Beugungsexperimente bei tiefen Temperaturen mit Tieftemperaturanlagen ausgerüstet, die einen regelbaren Kaltgasstrom aus vorgetrocknetem Stickstoff ermöglichen (*IPDS: Cryostream Cooler*, Firma *Oxford Cryosystems*; *AED2*: s. Literatur^[1]).

Für die Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen wurden die Programme *SHELXS-97*^[2], *SHELXL-97*^[3] und *JANA2000*^[4] verwendet. Die Visualisierung der drei- und vierdimensionalen Elektronendichteverteilung erfolgte mit dem Programm *JANA2000*^[4]. Für die Darstellung der Kristallstrukturen wurden die Programme *Ortep-3*^[5] und *Diamond-2.1*^[6] verwendet.

Die IR-Untersuchungen an **1** in dem Bereich von 4000 cm^{-1} bis 550 cm^{-1} wurden bei Raumtemperatur mit Hilfe eines FT-IR-Spektrometers (*Excalibur FTS 3500*, *DTGS*-Detektor, Firma *Biorad*) mit ATR-Aufsatz (*MIRacle Single Refraction ATR*, *ZnSe*, Firma *Pike Technologies*) aufgenommen (32 Scans, Auflösung 4 cm^{-1}). Das Schwingungsspektrum von **4** wurde in einem Bereich von 4000 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} mit einem FT-IR-Spektrometer (*Perkin Elmer PC16*) als Nujol-Film aufgenommen (10 Scans, Auflösung 4 cm^{-1}).

[1] M. F. Klapdor, *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf, **1992**.

[2] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97 – A Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1997**.

[3] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97 – A Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.

[4] V. Petricek & M. Dusek, *The crystallographic computing system JANA2000*, Academy of Science, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, **2000**.

[5] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.

[6] K. Brandenburg, *Diamond-2.1 – Visual Structure Information System*, *Crystal Impact GbR*, **2001**.

B Definition der Fehlerquadratsummen und Gütefaktoren

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \bar{F}_o^2|}{\sum F_o^2}$$

JANA2000 (Verfeinerung auf F -Basis)

$$P = \sum w (|F_o| - |F_c|)^2$$

$$w = 1 / \sigma^2(F_o)$$

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \times 100 \quad [\%], \quad R_w = \frac{\sum w (|F_o| - |F_c|)}{\sum w |F_o|} \times 100 \quad [\%]$$

SHELXL-97 (Verfeinerung auf F^2 -Basis)

$$P' = \sum w (F_o^2 - F_c^2)^2$$

$$w = 1 / \sigma^2(F_o^2)$$

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \times 100 \quad [\%], \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w (F_o^2)^2}} \times 100 \quad [\%]$$

w : Gewicht eines Reflexes

F_o^2 : gemessene und korrigierte Intensität eines Reflexes

\bar{F}_o^2 : Mittelwert der korrigierten Intensitäten symmetrieäquivalenter Reflexe

F_c : aus dem Strukturmodell berechneter Strukturfaktor

$\sigma(F_o^2)$ bzw. $\sigma(F_o)$: Standardabweichung des Strukturfaktorquadrats bzw. des daraus abgeleiteten Strukturfaktors

C Schwingungsspektroskopie

Lage der IR-Absorptionsbanden für Pentaamminhydridorhodium(III)-sulfat (**4**) (Nujol-Film,

Wellenzahlen in cm^{-1}):

3300 (s), 3155 (sh), 2918 (vs), 2854 (vs), 2149 (w), 2071 (m), 1638 (m, br), 1460 (vs),
1377 (s), 1330 (m, sh), 1297 (s), 1252 (m, sh), 1203 (m), 1080 (s, br), 845 (w, br),
722 (m), 667 (m), 611 (m)

Lage der IR-Absorptionsbanden für *trans*-Tetraamminaquahydroxorhodium(III)-diperchlorat

(**1**) (ATR-Spektrum, Wellenzahlen in cm^{-1}):

3547 (s, br), 3331 (vs), 3266 (s, sh), 2598 (w), 2015 (w), 1634 (m, br), 1527 (m, sh),
1402 (w), 1306 (s), 1067 (vs, br), 935 (m, sh), 799 (m, br), 667 (m), 619 (s)

Verwendete Abkürzungen: vs : sehr stark, s : stark, m : mittelstark, w : schwach

br : breit, sh : Schulter

D Die Strukturparameter der Tieftemperaturstruktur

D.1 Ortskoordinaten und anisotrope Auslenkungsparameter der gemittelten Struktur

Tabelle D1: Fraktionale Koordinaten und äquivalente isotrope U -Werte der kristallographisch unabhängigen Atome in der gemittelten Struktur bei 170K. U_{iso} ist definiert als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten U -Matrix.

	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}/\text{Å}^2$
Rh1	0	0	0	0,0319(7)
O1	0,0619(6)	0	0,3683(15)	0,096(12)
N1	0,1031(4)	0,1722(19)	-0,0622(10)	0,055(3)
Cl1	0,3425(3)	0	0,5575(4)	0,0399(11)
O2	0,2977(6)	0	0,2933(6)	0,075(6)
O3	0,2605(6)	0	0,695(2)	0,14(3)
O4	0,4060(7)	0,1407(8)	0,6210(17)	0,20(2)

Tabelle D2: Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome in der gemittelten Struktur.

	$U_{11}/\text{Å}^2$	$U_{22}/\text{Å}^2$	$U_{33}/\text{Å}^2$	$U_{12}/\text{Å}^2$	$U_{13}/\text{Å}^2$	$U_{23}/\text{Å}^2$
Rh1	0,0137(8)	0,0721(15)	0,0105(7)	0	0,0036(4)	0
O1	0,015(4)	0,26(4)	0,019(4)	0	0,008(3)	0
N1	0,039(3)	0,084(8)	0,049(3)	0,007(6)	0,029(2)	-0,018(7)
Cl1	0,0373(15)	0,067(3)	0,0169(10)	0	0,0080(10)	0
O2	0,073(8)	0,105(17)	0,030(5)	0	-0,026(5)	0
O3	0,039(6)	0,29(8)	0,092(10)	0	0,004(7)	0
O4	0,065(6)	0,43(7)	0,109(8)	-0,16(2)	0,050(6)	-0,12(2)

D.2 Ortskoordinaten, anisotrope Auslenkungsparameter und Modulationsparameter der kommensurabel modulierten Tieftemperaturstruktur

Tabelle D3: Fraktionale Koordinaten und äquivalente isotrope U -Werte der kristallographisch unabhängigen Atome in der modulierten Struktur bei 170K. U_{iso} ist definiert als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten U -Matrix. Die fraktionalen Koordinaten beziehen sich auf die Pseudoelementarzelle der gemittelten Struktur mit verdoppelter c -Achse.

	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$
Rh1	0	0	0	0,0122(2)
O1	0,0608(4)	0	0,1855(4)	0,0348(17)
N1	0,1030(3)	0,1756(5)	-0,0299(5)	0,0337(15)
Cl1	0,34253(12)	0	0,27876(15)	0,0201(5)
O2	0,2976(3)	0	0,14667(19)	0,049(2)
O3	0,2606(2)	0	0,3475(3)	0,0369(19)
O4	0,40603(14)	0,14047(10)	0,3105(2)	0,0439(16)

Tabelle D4: Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome in der modulierten Struktur bei 170 K.

	$U_{11}/\text{\AA}^2$	$U_{22}/\text{\AA}^2$	$U_{33}/\text{\AA}^2$	$U_{12}/\text{\AA}^2$	$U_{13}/\text{\AA}^2$	$U_{23}/\text{\AA}^2$
Rh1	0,0145(3)	0,0112(3)	0,0111(3)	0	0,0032(2)	0
O1	0,021(2)	0,072(4)	0,012(2)	0	0,0024(19)	0
N1	0,032(2)	0,026(2)	0,048(3)	-0,0129(17)	0,021(2)	-0,0068(19)
Cl1	0,0197(7)	0,0210(8)	0,0203(7)	0	0,0057(6)	0
O2	0,041(4)	0,075(5)	0,029(3)	0	0,011(3)	0
O3	0,029(3)	0,051(4)	0,037(3)	0	0,020(3)	0
O4	0,042(3)	0,039(2)	0,057(3)	-0,0113(18)	0,025(2)	-0,012(2)

Tabelle D5: Verfeinerte Fourier-Koeffizienten der displaziven Modulationsfunktion des Komplexkations in der modulierten Struktur bei 170 K. Die Fourier-Koeffizienten sind für jedes Summationsglied m der Fourier-Reihe angegeben.

m	$u_x^{s,Trans} / a$	$u_y^{s,Trans} / b$	$u_z^{s,Trans} / c$	$u_x^{c,Trans} / a$	$u_y^{c,Trans} / b$	$u_z^{c,Trans} / c$
1	0	0,03184(10)	0	0	0	0
2	0	-0,01485(11)	0	0	0	0
3	0	0,01060(14)	0	0	0	0

m	$u_x^{s,Rot} / a$	$u_y^{s,Rot} / b$	$u_z^{s,Rot} / c$	$u_x^{c,Rot} / a$	$u_y^{c,Rot} / b$	$u_z^{c,Rot} / c$
1	0	0	0	0	-0,0089(3)	0
2	0	0	0	0	[-0,0008(4)]	0
3	0	0	0	0	[-0,0004(5)]	0

Anm.: Die Werte in den rechteckigen Klammern wurden in der Endverfeinerung nicht mehr frei verfeinert und gleich Null gesetzt.

Tabelle D6: Verfeinerte Fourier-Koeffizienten der displaziven Modulationsfunktion des Perchlorations in der modulierten Struktur bei 170 K. Die Fourier-Koeffizienten sind für jedes Summationsglied m der Fourier-Reihe angegeben.

a) Orientierung *Lage#1*:

m	$u_x^{s,Trans} / a$	$u_y^{s,Trans} / b$	$u_z^{s,Trans} / c$	$u_x^{c,Trans} / a$	$u_y^{c,Trans} / b$	$u_z^{c,Trans} / c$
1	0	-0,0401(5)	0	0,0067(6)	0	-0,0038(6)
2	0	-0,0134(7)	0	0,0013(8)	0	0,0039(9)
3	0	-0,0062(7)	0	0,0059(8)	0	0,0084(9)

m	$u_x^{s,Rot} / a$	$u_y^{s,Rot} / b$	$u_z^{s,Rot} / c$	$u_x^{c,Rot} / a$	$u_y^{c,Rot} / b$	$u_z^{c,Rot} / c$
1	-0,0099(2)	0	-0,0027(3)	0	-0,0123(7)	0
2	-0,0034(3)	0	-0,0012(4)	0	-0,0044(8)	0
3	-0,0014(4)	0	-0,0025(5)	0	-0,0061(11)	0

b) Orientierung Lage#2:

m	$u_x^{s,Trans} / a$	$u_y^{s,Trans} / b$	$u_z^{s,Trans} / c$	$u_x^{c,Trans} / a$	$u_y^{c,Trans} / b$	$u_z^{c,Trans} / c$
1	0	-0,0135(7)	0	-0.0026(8)	0	-0,0080(9)

m	$u_x^{s,Rot} / a$	$u_y^{s,Rot} / b$	$u_z^{s,Rot} / c$	$u_x^{c,Rot} / a$	$u_y^{c,Rot} / b$	$u_z^{c,Rot} / c$
1	0,0175(2)	0	-0,0040(3)	0	0,0083(6)	0

Tabelle D7: Verfeinerte Fourier-Koeffizienten der Modulationsfunktion des gemeinsamen Besetzungsfaktors für das Perchloration. Die Fourier-Koeffizienten sind für jedes Summationsglied m der Fourier-Reihe angegeben (mittlerer Besetzungsfaktor $\bar{p}_{Lage\#1} = 0,689(4)$).

m	$P_{Lage\#1}^s$	$P_{Lage\#1}^c$
1	0	-0,547(6)
2	0	-0,271(5)

E Die Strukturparameter der Raumtemperaturstruktur

E.1 Ortskoordinaten, anisotrope Auslenkungsparameter und Modulationsparameter der inkommensurabel modulierten Raumtemperaturstruktur

Tabelle E1: Fraktionale Koordinaten und äquivalente isotrope U -Werte der kristallographisch unabhängigen Atome in der modulierten Struktur bei 295 K. U_{iso} ist definiert als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten U -Matrix. Die fraktionierten Koordinaten beziehen sich auf die Pseudoelementarzelle der gemittelten Struktur mit verdoppelter c -Achse.

	x / a	y / b	z / c	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Rh1	0	0	0	0,0186(3)
O1	0,0604(5)	0	0,1843(6)	0,051(3)
N1	0,1030(5)	0,1750(7)	-0,0299(6)	0,046(2)
Cl1	0,3414(2)	0	0,2785(2)	0,0334(8)
O2	0,2915(5)	0	0,1487(3)	0,073(5)
O3	0,2646(5)	0	0,3537(6)	0,064(4)
O4	0,4049(2)	0,14024(10)	0,3058(4)	0,084(4)

Tabelle E2: Anisotrope Auslenkungsparameter der Atome in der modulierten Struktur bei 295 K.

	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$
Rh1	0,0193(6)	0,0264(6)	0,0117(6)	0	0,0071(3)	0
O1	0,032(4)	0,100(6)	0,021(4)	0	0,010(3)	0
N1	0,049(4)	0,046(3)	0,053(4)	-0,019(3)	0,031(3)	-0,007(3)
Cl1	0,0317(13)	0,0362(12)	0,0336(13)	0	0,0099(13)	0
O2	0,061(7)	0,100(8)	0,058(7)	0	0,010(5)	0
O3	0,046(5)	0,097(8)	0,059(7)	0	0,030(5)	0
O4	0,088(6)	0,071(5)	0,107(7)	-0,039(4)	0,055(5)	-0,035(4)

Tabelle E 3: Verfeinerte Fourier-Koeffizienten der displaziven Modulationsfunktion des Komplexkations in der modulierten Struktur bei 295 K. Die Fourier-Koeffizienten sind für jedes Summationsglied m der Fourier-Reihe angegeben.

m	$u_x^{s,Trans} / a$	$u_y^{s,Trans} / b$	$u_z^{s,Trans} / c$	$u_x^{c,Trans} / a$	$u_y^{c,Trans} / b$	$u_z^{c,Trans} / c$
1	0	0,0047(3)	0	0	0	0
2	0	0,0199(4)*	0	0	0	0

Anm.: Der mit „*“ gekennzeichnete Fourier-Koeffizient bezieht sich auf die lineare Modulationsfunktion (Sägezahn-Funktion) in Gleichung (84).

m	$u_x^{s,Rot} / a$	$u_y^{s,Rot} / b$	$u_z^{s,Rot} / c$	$u_x^{c,Rot} / a$	$u_y^{c,Rot} / b$	$u_z^{c,Rot} / c$
1	0	0	0	0	-0,0037(4)	0

Tabelle E4: Verfeinerte Fourier-Koeffizienten der displaziven Modulationsfunktion des Perchlorations in der modulierten Struktur bei 295 K. Die Fourier-Koeffizienten sind für jedes Summationsglied m der Fourier-Reihe angegeben.

a) Orientierung Lage#1:

m	$u_x^{s,Trans} / a$	$u_y^{s,Trans} / b$	$u_z^{s,Trans} / c$	$u_x^{c,Trans} / a$	$u_y^{c,Trans} / b$	$u_z^{c,Trans} / c$
1	0	-0,0041(3)	0	0,0028(5)	0	-0,0022(6)
2	0	0,0245(4)*	0	0	0	0

Anm.: Der mit „*“ gekennzeichnete Fourier-Koeffizient bezieht sich auf die lineare Modulationsfunktion (Sägezahn-Funktion) in Gleichung (84).

m	$u_x^{s,Rot} / a$	$u_y^{s,Rot} / b$	$u_z^{s,Rot} / c$	$u_x^{c,Rot} / a$	$u_y^{c,Rot} / b$	$u_z^{c,Rot} / c$
1	-0,0051(3)	0	[0,0002(4)]	0	-0,0024(7)	0

Anm.: Die Werte in den rechteckigen Klammern wurden in der Endverfeinerung nicht mehr frei verfeinert und gleich Null gesetzt.

b) Orientierung Lage#2:

m	$u_x^{s,Trans} / a$	$u_y^{s,Trans} / b$	$u_z^{s,Trans} / c$	$u_x^{c,Trans} / a$	$u_y^{c,Trans} / b$	$u_z^{c,Trans} / c$
1	0	[-0,001(2)]	0	-0,0041(8)	0	[0,0007(17)]

Anm.: Die Werte in den rechteckigen Klammern wurden in der Endverfeinerung nicht mehr frei verfeinert und gleich Null gesetzt.

m	$u_x^{s,Rot} / a$	$u_y^{s,Rot} / b$	$u_z^{s,Rot} / c$	$u_x^{c,Rot} / a$	$u_y^{c,Rot} / b$	$u_z^{c,Rot} / c$
1	0,0120(7)	0	-0,0030(9)	0	0,0092(18)	0

Tabelle E5: Verfeinerte Fourier-Koeffizienten der Modulationsfunktion des gemeinsamen Besetzungsfaktors für das Perchloration. Die Fourier-Koeffizienten sind für jedes Summationsglied m der Fourier-Reihe angegeben (mittlerer Besetzungsfaktor $\bar{p}_{Lage\#1} = 0,731(9)$).

m	$p_{Lage\#1}^s$	$p_{Lage\#1}^c$
1	0	-0,287(9)

Die vorliegende Arbeit wurde im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. W. Frank in dem Zeitraum von Juni 1997 bis März 2003 im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern und am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität Düsseldorf angefertigt.

Teile der Arbeit wurden bereits auf den folgenden Tagungen vorgestellt:

- Workshop der Gesellschaft für Kristallographie am Institut für Kristallographie der Universität Bayreuth 1999
- 10. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Münster 2000
- 9. Jahrestagung der Gesellschaft für Kristallographie in Bayreuth 2001
(W. Frank & J. Graf, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2001**, 18, 71)
- Jahrestagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Würzburg 2001

Danksagung

Herrn Prof. Dr. W. Frank danke ich für die äußerst interessante Themenstellung, für die Freiheit, die er mir bei der Bearbeitung gewährt hat, und für die stete wohlwollende Unterstützung.

Dem Land Rheinland-Pfalz danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen der Landesgraduiertenförderung.

Allen Mitarbeitern des Fachbereichs Chemie der Universität Kaiserslautern und des Instituts für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität Düsseldorf danke ich für die angenehme Zusammenarbeit.

Herrn Dr. W. Poll und Herrn Dr. H. Wunderlich danke ich für die Unterstützung bei der Tieftemperaturmessung und für hilfreiche Diskussionen.

Frau E. Hammes danke ich für die Messung der IR-Spektren.

Prof. Dr. S. van Smaalen und Dr. J. Lüdecke bin ich für die hilfreichen Gespräche dankbar.

Dr. V. Petricek und Dr. M. Dusek danke ich für Ihre stete Unterstützung bei der Arbeit mit dem Programmsystem *JANA2000*.

Herrn Dr. Guido Reiß danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit und für unzählige anregende und fruchtbare Diskussionen, die wesentlich zu dem Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Frau Elizabeth Dowler danke ich für die kurze aber ertragreiche Mitarbeit.

Herrn Dr. Alexander Schlenkermann, Frau Claudia Casel, Frau Agnes Matyas und Herrn Stefan Konietzny danke ich für die schöne Zeit außerhalb der Uni Düsseldorf.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meinen Freunden für Ihr Vertrauen und Ihre unermüdliche Unterstützung.

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Jürgen Graf
geboren am 26.11.1970
in Homburg / Saar

Schulbildung

1977 – 1981

Luitpold-Schule (Grundschule),
Homburg / Saar

1981 – 1990

Staatliches Mannlich-Gymnasium,
Homburg / Saar

1990

Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

1990 – 1991

Grundwehrdienst in Kastellaun

Studium

1991 – 1997

Chemiestudium an der Universität
Kaiserslautern

22.10.1993

Diplomvorprüfung

15.04.1997

Diplomprüfung

seit Mai 1997

Promotionsstudium im Arbeitskreis
von Herrn Prof. Dr. W. Frank

Beruflicher Werdegang

von Mai 1997 bis September 1999

wissenschaftlicher Mitarbeiter im
Fachbereich Chemie der Universität
Kaiserslautern

seit Oktober 1999

wissenschaftlicher Mitarbeiter am
Institut für Anorganische Chemie und
Strukturchemie der Universität
Düsseldorf