

# 1 Einleitung

Der Aufbau neuartiger Verbindungen ist seit jeher die Motivation synthetisch arbeitender Chemiker. Dabei wurden im Laufe der Zeit immer ausgefeilte Synthesemethoden entwickelt, die sich von der *in situ* Einkristallzüchtung auf der Messeinrichtung eines Einkristalldiffraktometers bis hin zur Matrixisolation hochreaktiver Moleküle erstrecken.<sup>[1-3]</sup>

Die Diffusion spielt bei der chemischen Reaktion naturgemäß eine entscheidende Rolle, weshalb deren Kontrolle ein wichtiger Schlüsselschritt einer erfolgreichen Synthese ist. In der klassischen Festkörperchemie muss in aller Regel bei langen Reaktionszeiten unter großem Energieaufwand gearbeitet werden, damit ausreichend hohe Diffusionsraten gewährleistet sind.<sup>[4]</sup> Durch den Zusatz von Flussmitteln kann die Diffusion bei gleichbleibender Temperatur erhöht werden, obgleich diese Methode aufgrund der begrenzten Anzahl an geeigneten Systemen limitiert ist.<sup>[4]</sup> Durch chemischen Transport lassen sich hochreine Verbindungen aus der Gasphase abscheiden, während hochreine Einkristalle, beispielsweise Silizium für die Photovoltaik-Industrie, durch klassisches Kristallziehen (Czochralskis-Verfahren) aus Metallschmelzen erhalten werden.<sup>[4,5]</sup> Hochdrucksynthesen bieten ebenso einen interessanten Zugang zur Darstellung neuartiger Verbindungen.<sup>[4,6]</sup> Sollen Kristalle aus homogener Lösung kristallisiert werden, ist naturgemäß das Lösungsvermögen der verwendeten Lösungsmittel ein wichtiges Kriterium. In diesem Bereich wurden solvothermale Synthesen etabliert, da hier die Löslichkeit der eingesetzten Metallsalze bei hohen Drücken und milden Temperaturen drastisch zunimmt, wodurch die Synthese metastabiler Festkörper möglich wird.<sup>[4,7]</sup> Allen Synthesemethoden liegt das Prinzip zu Grunde, dass nur dann qualitativ hochwertige Einkristalle erhalten werden, wenn einerseits die Konzentration an Kristallisationskeimen gering ist und andererseits diese langsam, das heißt defektarm, wachsen.<sup>[8,9]</sup>

In den letzten beiden Jahrzehnten hat sich der Begriff der schwach-koordinierenden Anionen (engl. Weakly Coordinating Anions WCA) etabliert.<sup>[10,11]</sup> Damit sind Anionen gemeint, deren negative Ladung sehr stark verteilt und abgeschirmt ist, weshalb diese äußerst schlechte Lewis-Basen sind. Kationen, die von diesen sterisch anspruchsvollen und schwach-koordinierenden Anionen umgeben sind, liegen somit in kondensierter Phase unter Pseudo-Gasphasen Bedingungen

vor.<sup>[11,12]</sup> Für den Synthesechemiker eröffnet sich dadurch die komfortable Möglichkeit Kationen stabilisieren zu können, die mit klassischen Lösungsmitteln schlecht oder gar nicht zugänglich sind.<sup>[12]</sup>

Ähnliche Bedingungen bieten auch Synthesen in niedrigschmelzenden Salzen, welche schwach koordinierende Anionen enthalten.<sup>[13,14]</sup> Diese sind unter dem Begriff Ionische Flüssigkeiten (**IF**) bekannt und weisen laut Definition einen Schmelzpunkt von unter 100 °C auf.<sup>[14-17]</sup> Falls Ionische Flüssigkeiten schon bei Raumtemperatur schmelzen, spricht man von **RTIL** (engl. Room Temperature Ionic Liquids).<sup>[16]</sup> Die erste RTIL [EtH<sub>3</sub>N][NO<sub>3</sub>] ist seit ungefähr 100 Jahren bekannt und hat einen Schmelzpunkt von 12 °C.<sup>[18]</sup> Bezuglich der Terminologie und Geschichte der Ionischen Flüssigkeiten sei auf einen Übersichtsartikel von Wilkes verwiesen.<sup>[19]</sup> Ihre Zusammensetzung aus großen Kationen und Anionen resultiert in sehr schwachen, attraktiven Coulomb-Kräften, weshalb nur wenig Energie benötigt wird, um deren Gitterenergie zu überwinden.<sup>[20,21]</sup> Ionische Flüssigkeiten weisen eine Vielzahl vorteilhafter Eigenschaften gegenüber konventionellen Lösungsmittel auf. Diese sind ein großer flüssiger Existenzbereich (teilweise -50 bis +400 °C), ein weites elektrochemisches Fenster (teilweise -4 V bis +4 V), eine gute chemische und thermische Stabilität (bis 400 °C) sowie einer meist guten Löslichkeit von Metallsalzen.<sup>[15]</sup> Durch den modularen Aufbau sind die unterschiedlichsten Kombinationen aus Anionen und Kationen denkbar, womit durch einfache Permutation eine enorme Anzahl an unterschiedlichen Ionischen Flüssigkeiten denkbar ist.<sup>[14,22,23]</sup> Die große Vielfalt und die Möglichkeit IF an die jeweiligen Anforderungen anpassen zu können, sind weitere herausragende Merkmale, welche diese zu konventionellen Lösungsmittel unterscheidet. Eine Untergruppe der IF bilden die aufgabenspezifischen Ionischen Flüssigkeiten (engl. task-specific Ionic Liquids **TSIL**), so vermag die Ionische Flüssigkeit [Hbet][N(Tf)<sub>2</sub>] sogar Metalloxide zu lösen.<sup>[24,25]</sup> Außerdem ist die Synthese von Ionischen Flüssigkeiten mit intrinsischen Eigenschaften von Bedeutung, welche beispielsweise Magnetismus oder Lumineszenz aufweisen können.<sup>[26,27]</sup>

Im Bereich Ionischer Flüssigkeiten liegt der Forschungsschwerpunkt überwiegend in der Synthese von Nanopartikeln,<sup>[28,29]</sup> elektrochemischen Anwendungen, der organischen Chemie oder der Katalyse.<sup>[21,23,30]</sup> Aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften werden IF immer häufiger zur Synthese neuartiger anorganischer Verbindungen eingesetzt.<sup>[22]</sup> Dies liegt insbesondere in der hohen Löslichkeit der Edukte in IF begründet, da auf diese Weise hohe Diffusionsraten bei niedrigen Temperaturen möglich sind. Dadurch ist der Aufbau metastabiler Festkörper-

strukturen möglich, weshalb Ionische Flüssigkeiten ein besonders interessantes Diffusionshilfsmittel darstellen. In der letzten Dekade sind auf diese Weise einige neuartige Verbindungen hervorgebracht worden. Diese reichen von einer neuen Elementmodifikation  $\square_{24}\text{Ge}_{136}$ <sup>[31]</sup> bis hin zu einem Polybromid-Netzwerk in  $[\text{C}_1\text{C}_4\text{Pyr}]_2[\text{Br}_{20}]$ .<sup>[32]</sup> In einem Artikel wurden durch konventionelle Synthesen erhaltene anorganische Verbindungen mit in Ionischen Flüssigkeiten hergestellten verglichen. Die Autoren kamen zu dem Ergebnis, dass Synthesen in IF wesentlich geringere Reaktionszeiten und -temperaturen erfordern und dabei qualitativ hochwertige und reine, kristalline Phasen erhalten werden.<sup>[33]</sup> Dass Salzschmelzen eine immer wichtigere Rolle in der anorganischen Synthesechemie spielen, zeigt auch ein Übersichtsartikel über eine Vielzahl synthetisierter polynuklearen Übergangsmetallverbindungen aus dem Jahr 2011.<sup>[34]</sup>

Neben der Synthese ist auch die Spezienbildung von Übergangsmetallchlorid-haltigen IF und deren Lewis-Acidität Gegenstand intensiver Forschung.<sup>[35,36]</sup> Hier wurden durch Raman-Spektroskopie polynukleare Zinkchloridspezies bis hin zu  $[\text{Zn}_4\text{Cl}_{10}]^{2-}$  identifiziert.<sup>[35]</sup> Abgesehen von  $\text{Zn}_8\text{Br}_{16}(18\text{-Krone-}6)_2$ , welche unter Lewis-sauren Bedingungen erhalten wurde, ist bisher keine Struktur polynuklearer Zinkhalogenidverbindungen größer  $[\text{Zn}_2\text{X}_6]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ) kristallografisch belegt, obgleich eine Vielzahl an Zinkchlorid- oder Zinkbromidverbindungen in der Literatur anzutreffen sind.<sup>[37]</sup> Daher ist ein Ziel dieser Arbeit weitere polynukleare Zinkbromidspezies aus Ionischen Flüssigkeiten unter Lewis-sauren Bedingungen zu isolieren, da diese strukturell von Interesse sind und durch klassische, polare Lösungsmittel nicht synthetisiert werden können, da hier koordinierende Lösungsmittelmoleküle eingebaut werden.<sup>[38]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit sollen Ionische Flüssigkeiten mit ihren vorteilhaften Eigenschaften verwendet werden, um metastabile Verbindungen darzustellen, die durch konventionelle Synthesemethoden nicht oder nur sehr schwer zugänglich sind.

## 2 Analytische Methoden

### 2.1 Röntgenbeugung

#### 2.1.1 Grundlagen

Max von Laue erkannte 1912, dass durch Bestrahlung kristalliner Proben Interferenz zu erwarten ist.<sup>[9]</sup> Voraussetzung hierfür ist die Verwendung von elektromagnetischer Strahlung, deren Wellenlänge in der Größenordnung der interatomaren Abstände ( $0\sim1$  Angström) liegen muss und als Röntgenstrahlung bekannt ist. Der physikalische Vorgang bei dem Röntgenstrahlung an Atomen mit unveränderter Wellenlänge gebrochen wird, heißt Röntgenbeugung. Zur Erzeugung von Röntgenstrahlung wird ein fokussierter, beschleunigter Elektronenstrahl auf eine Metallfolie (meist Molybdän, Kupfer oder Silber) gelenkt, wodurch kernnahe Elektronen herausgeschlagen werden. Dieser angeregte Zustand des ionisierten Atoms relaxiert umgehend unter Emission der charakteristischen Röntgenstrahlung, indem Rumpf-Elektronen aus energetisch höher liegenden Schalen das niedrigere Energieniveau besetzen. Dies entspricht im Wesentlichen dem Prinzip auf dem die energiedispersive Röntgenspektroskopie beruht (siehe Kapitel 2.2.1). Springt beispielsweise ein Elektron aus der L-Schale in die Lücke der K-Schale, wird die dabei freiwerdende Strahlung  $K\alpha_1$  und  $K\alpha_2$  genannt. Außerdem werden die Primärelektronen durch das elektrische Feld des Kerns unterschiedlich stark abgebremst, wodurch Energie in Form der Bremsstrahlung abgegeben wird und dadurch ein kontinuierliches Spektrum aufweist (Abbildung 1).

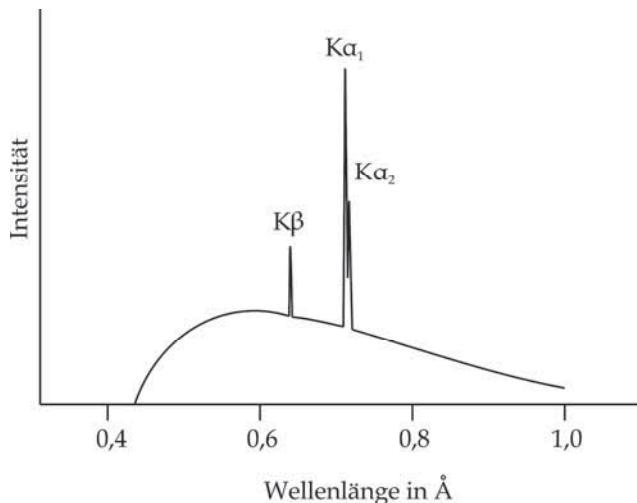


Abbildung 1: Schematische Darstellung der charakteristischen Röntgen- und Bremsstrahlung einer Mo-Röntgenröhre (modifizierte Abbildung nach [9]).

Für die Beugungsexperimente muss die Röntgenstrahlung monochromatisiert werden, sodass diese nur noch eine scharf definierte Wellenlänge aufweist (beispielsweise  $\lambda(\text{Mo-K}_\alpha) = 0,71 \text{ \AA}$  oder  $\lambda(\text{Cu-K}_\alpha) = 1,54 \text{ \AA}$ ). Die Monochromatisierung erfolgt entweder durch eine absorbierende Metallfolie (beispielsweise aus Ni, Mn, Zr) oder durch Beugung an dünnen Einkristallplatten (beispielsweise Graphit oder Germanium), die so eingebaut sind, dass nur Röntgenstrahlung mit einer ganz bestimmten Wellenlänge konstruktiv gebeugt wird, wodurch die unerwünschten Strahlungsanteile herausgefiltert werden. Genau die gleichen konstruktiven Interferenzbedingungen müssen bei einer röntgenografischen Analyse vorliegen. Wird Röntgenstrahlung an Netzebenen gebeugt, welche den Abstand  $d_{hkl}$  zueinander aufweisen, findet genau dann positive Überlagerungen der ausfallenden elektromagnetischen Wellen statt, wenn diese nach der Streuung wieder in Phase zueinander stehen (Abbildung 2). Die Millerschen Indizes beschreiben Netzebenen ( $hkl$ ) und werden im folgenden Abschnitt 2.1.2 behandelt. Das heißt, dass der Gangunterschied  $\Delta = 2 * (\Delta/2)$  einem ganzzahligen Vielfachen  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$  entsprechen muss. Durch einfache trigonometrische Beziehungen erhält man unter Berücksichtigung des Einfallswinkels  $\theta$ , dass der Gangunterschied  $\Delta$  gleich  $2d \cdot \sin\theta$  entspricht. Diese Reflexionsbedingung wurde von W. H. und W. L. Bragg abgeleitet und wird als Bragg-Gleichung bezeichnet ( $n \in \mathbb{N}$  ist die Beugungsordnung).

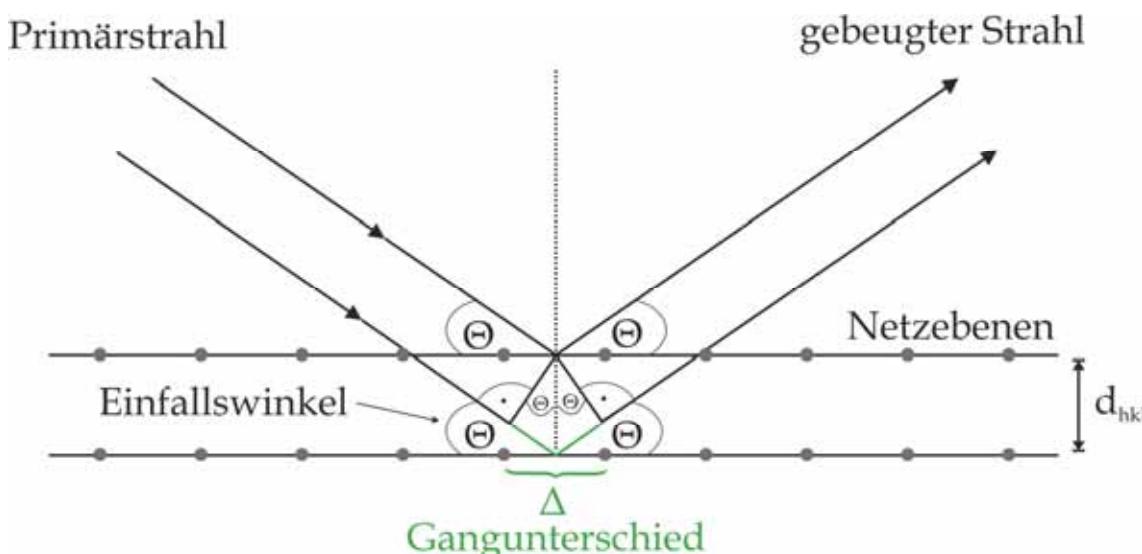


Abbildung 2: Grafische Herleitung der Bragg-Gleichung.

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad \text{Bragg - Gleichung}$$

### 2.1.2 Röntgenbeugung am Einkristall

Was die Röntgenbeugung so wertvoll für die Aufklärung von kristallinen Verbindungen macht, ist die Möglichkeit direkt die strukturellen Eigenschaften und die Anordnung der Atome im Kristallgitter zu bestimmen. Das unterscheidet diese Methode von anderen spektroskopischen (Infrarot-, Raman-, NMR-) oder elementspezifischen (EDX, Elementaranalyse, Thermogravimetrie, Massenspektrometrie) Methoden, welche in der Lage sind den lokalen Aufbau von Molekülen oder deren Zusammensetzung aufzuklären. Die Kombination dieser unterschiedlichen Methoden liefert eine zuverlässige Charakterisierung der Verbindung. Hingegen ist der räumliche Aufbau einer kristallinen Verbindung am genauesten über die Einkristallstrukturanalyse zu bestimmen.

Voraussetzung für eine erfolgreiche Einkristallstrukturanalyse sind qualitativ hochwertige Kristalle, die möglichst perfekt, das heißt ohne größeren Defekte aufgebaut sind. Kristallstrukturen werden im Allgemeinen über ihre Elementarzelle (EZ) beschrieben, welche die kleinste sich wiederholende Einheit (Translation) darstellt und die Verbindung vollständig charakterisiert. Durch die Metrik der Elementarzelle wird deren Kristallsystem zugeordnet und durch deren Zentrierung ihr Bravais-Gitter bestimmt. Insgesamt sind 14 verschiedene Gittertypen möglich.

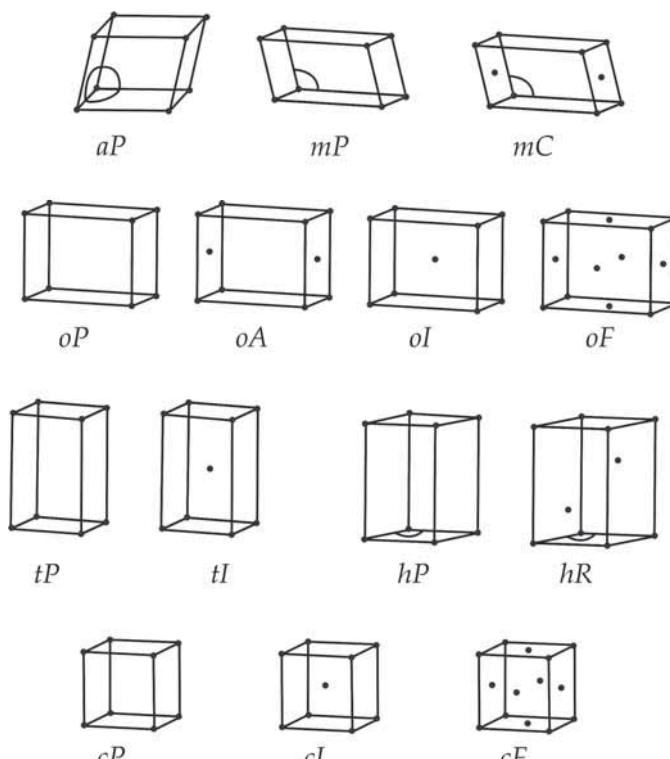


Abbildung 3: Die 14 Bravais-Gitter (modifizierte Abbildung nach [9]).

Die asymmetrische Einheit einer Verbindung ist die minimalistischste Beschreibung einer Struktur. Die Atome der asymmetrischen Einheit bilden durch Symmetrieroberungen den gesamten Inhalt der Elementarzelle ab. Falls keinerlei Symmetrie vorliegt, entspricht die asymmetrische Einheit dem Elementarzellvolumen. Liegt hingegen ein Inversionszentrum genau in der Mitte der EZ vor, entsprechen die Atome, die zur vollständigen Beschreibung der EZ nötig sind, genau dem halben Inhalt der Zelle. Je mehr Symmetrieroberungen möglich sind, desto höher symmetrisch ist die Verbindung. Aufgrund der Vielzahl an möglichen Kombinationen aus Metrik, Zentrierung und den vorliegenden Symmetrieelementen (Spiegelebenen, Inversionszentrum, Schraubenachsen, Drehachse, et cetera) sind insgesamt 230 unterschiedliche Raumgruppen möglich.

Die  $hkl$ -Indizes werden zur Beschreibung von Netzebenen-Scharen verwendet und sind durch die reziproken Werte der Achsenabschnitte der Elementarzelle definiert, wobei die Millerschen Indizes ganzzahlige Werte ( $h, k, l \in \mathbb{Z}$ ) annehmen. So sind beispielsweise im orthorhombischen Kristallsystem die Netzebenen  $hkl$  mit dem Netzebenen-Abstand  $(d^*)^2 = (1/d)^2$  mit dem Glanzwinkel  $\theta$  folgendermaßen verknüpft:

$$(d^*)^2 = \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Die Bragg-Gleichung gilt streng mathematisch, entspricht aber nur näherungsweise den realen Gegebenheiten der Atome in einem Gitter. Die Form der Elektronenhülle ist nicht punktförmig auf den Netzebenen lokalisiert, sondern um diese herum mehr oder weniger stark konzentriert, weshalb es zu kleinen Phasenverschiebungen während der Röntgenbeugung kommt. Die Form der elementspezifischen Elektronendichte, wird mit dem Atomformfaktor  $f$  beschrieben und ist für fast alle Ionen und Atome in Polynomform aufgeführt.<sup>[9,39]</sup> Weiterhin führen die Atome Schwingungen um ihre Ruhelage herum aus (Schwingungsdauer circa  $10^{-14}$  s), wobei deren Auslenkung temperaturabhängig ist. Der Röntgenquant (Röntgenstrahlung), der bei dem Herabfallen eines Elektrons aus einem höheren Energieniveau frei wird, ist besser als kohärenter Wellenzug zu verstehen. Diese kurzen (circa  $10^{-18}$  s) "Röntgenblitze" treffen auf die Elektronenhülle eines Atoms, das sich immer an einer unterschiedlichen Stelle befindet. Der Atomformfaktor  $f$ , welcher proportional zur Ordnungszahl des betreffenden Elements ist, muss daher noch durch einen schwingungsabhängigen Term erweitert werden. Unter Annahme einer „isotropen“ Schwingungsbewegung wird  $f_{iso}$  erhalten (mit dem isotropen Auslenkungsparameters  $U$ ):

$$f'_{iso} = f \exp(-2\pi^2 U d^{*2})$$

Ist die Auslenkung jedoch je nach Raumrichtung unterschiedlich stark, was der Realität meist näher kommt, wird diese besser durch ein dreidimensionales Schwingungsellipsoid mit drei Hauptachsen  $U_1$ ,  $U_2$  und  $U_3$  und den sechs Parametern  $U^{ij}$  beschrieben. Damit ergibt sich der anisotrope Atomformfaktor  $f'_{anis}$  zu:

$$\begin{aligned} f'_{anis} = f \exp[ & -2\pi^2(U^{11}h^2a^{*2} + U^{22}k^2b^{*2} + U^{33}l^2c^{*2} + 2U^{23}klb^*c^* \\ & + 2U^{13}hla^*c^* + 2U^{12}hka^*b^*)] \end{aligned}$$

Die temperaturabhängigen  $U^{ij}$ -Parameter (Einheit Å<sup>2</sup>) nehmen normalerweise Werte zwischen 0,005 bis 0,02 bei Schweratomen und Werte von 0,10 bis 0,20 bei "leichten", beweglichen Atomen an, die häufig endständig gebunden sind.

Bei der Darstellung von Strukturen werden die Atome meist durch ihre Auslenkungsellipsoide dargestellt. Dabei werden die drei Hauptachsen so skaliert, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektronendichteschwerpunkts 50 % ergibt. Darüber hinaus ist die Form und Größe des Auslenkungsellipsoids ein aussagekräftiges Kriterium für die Güte eines verfeinerten Strukturmodells.

Ein wichtiges Kriterium einer qualitativ guten Einkristallstrukturanalyse ist ein ausreichendes Reflex zu Parameter-Verhältnis, das mindestens 10/1 betragen sollte. Dafür müssen je nach Kristallsystem ungefähr 1000 bis 50000 Reflexe erfasst werden, damit eine Strukturbestimmung gelingen kann. Durch verschiedene Orientierungen des Kristalls zum Röntgenstrahl werden alle möglichen Glanzwinkel eingestellt und somit alle Netzebenen erfasst. Dies wird in modernen Geräten mit Flächendetektorsystemen realisiert, wobei der Einkristall bei Drehwinkeln von 1° bis 2° meist 2-10 Minuten bestrahlt wird. Die Belichtungszeit hängt sowohl von der Größe, als auch der Kristallqualität ab. Der Messwinkelbereich  $\omega$  erstreckt sich von 0° bis 180° und kann bei höher-symmetrischen Kristallsystemen aber auch geringer gewählt werden. Bei Flächendetektorsystemen werden häufig Bildplatten („Imaging Plates“) verwendet, bei denen die auftreffende Röntgenstrahlung Farbzentren generiert. Beim Auslesevorgang werden diese durch rotes Laserlicht zur Rekombination angeregt. Die dabei emittierten Photonen im blau-grünen Wellenbereich werden anschließend durch eine Photozelle mit Photomultiplier detektiert, sodass die Reflexpositionen und -intensitäten dieser Aufnahme (engl. Frame) aus-

gelesen werden können. Nach einer Delaunay-Reduktion mittels eines Indizierungsprogramms kann aus der reduzierten die konventionelle Zelle aufgestellt werden. Durch die erhaltene Metrik lässt sich dann das Kristallsystem bestimmen. Anschließend wird die „Integration“ der Reflexe, also die eigentliche Intensitätsmessung, durchgeführt. Aus den erhaltenen Reflexprofilen und der Orientierungsmatrix wird für jeden Reflex ( $hkl$ ) berechnet, auf welchen Aufnahmen und auf welchen Positionen Beiträge zur Intensität zu erwarten sind. Dann wird die Integrationsbox festgelegt innerhalb der die Intensitäten aufsummiert wird. Der Beitrag der Untergrundintensität wird aus der Pixelintensität des Randes der Integrationsbox bestimmt und von der aufsummierten Intensität abgezogen. Durch die ermittelten ( $hkl$ )-Reflexe kann eine weitere Verfeinerung der Gitterkonstanten vorgenommen werden, womit sich systematische Kristall- oder Geräte-Zentrierungsfehler größtenteils eliminieren. Bei der Datenreduktion werden die Rohdaten so bearbeitet, dass die beobachteten Strukturfaktoren  $F_o$  mit den berechneten  $F_c$  vergleichbar werden. Hierbei ist meist eine Absorptionskorrektur notwendig, da der Röntgenstrahl je nach Orientierung durch Streuung oder Ionisation unterschiedlich stark abgeschwächt wird, was sich besonders stark bei großen und anisotropen Kristallen mit schweren Elementen bemerkbar macht. Diese Absorptionseffekte werden durch den linearen Absorptionskoeffizienten  $\mu$  bei der Intensitätsbestimmung berücksichtigt, welcher definiert ist als:

$$\frac{dI}{I} = \mu dx \quad \text{beziehungsweise} \quad I = I_0 e^{-\mu x}$$

Der lineare Absorptionskoeffizient nimmt Werte zwischen 0.1 und 100 mm<sup>-1</sup> an und ist nicht nur von der Verbindung, sondern auch von der verwendeten Strahlung abhängig. Je härter (kurzwelliger) die Röntgenstrahlung ist, desto weniger stark tritt Absorption durch schwere Elemente der Probe auf. Bei Annahme einer idealen Mosaikstruktur des Kristalls und Ausschluss von Sekundär- und Primär-Extinktion hängt die gemessene Intensität mit dem gemessenen Strukturfaktor  $F_o$  folgendermaßen zusammen:

$$I_o \propto |F_o|^2$$

Vor der eigentlichen Strukturlösung einer Verbindung wird über Auslöschungsbedingungen die Raumgruppe zugeordnet. Das bedeutet, dass bestimmte Zentrierungen der Zelle und bestimmte Symmetrieelemente zum Fehlen von Reflexen

bestimmter  $hkl$ -Reflexen führen und damit auf die Raumgruppe geschlossen werden kann.

Wird die Elementarzelle eines Einkristall als dreidimensionale Elektronendichtefunktion betrachtet, die den kohärenten Röntgenstrahl in Einzelwellen  $F_o$  zerlegt, lässt sich das Beugungsbild als Fouriertransformierte des Kristalls verstehen. Im Umkehrschluss lässt sich aus allen Strukturfaktoren  $F_o$  (Einzelwellen) durch Fouriersynthese die Elektronendichtefunktion  $\rho_{XYZ}$  berechnen, wenn deren Phasen bekannt sind.

$$\rho_{XYZ} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_o(hkl) \exp[-2\pi i(hX+kY+lZ)]$$

Mit dieser Funktion kann jede Elektronendichte an einem beliebigen Ort XYZ in der Elementarzelle berechnet und so deren Aufbau aus Atomen bestimmen werden. Obige Beziehung zwischen gemessener Intensität und dem Fourierkoeffizienten  $F_o$  lässt erkennen, dass nur der Betrag und nicht das Vorzeichen der Amplitude bekannt ist, was auch als Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse bekannt ist. Die theoretische Behandlung dieses Problems ist komplex und kann über Direkte Methoden oder die Patterson-Methode gelöst werden. Ist das Phasenproblem gelöst und ein geeignetes Strukturmodell aufgestellt worden, lassen sich daraus die theoretischen Strukturfaktoren  $F_c$  berechnen:

$$F_c = \sum_n f_n [\cos 2\pi (hx_n + ky_n + lz_n) + i \sin 2\pi (hx_n + ky_n + lz_n)]$$

Eine Differenz von  $F_c$  und  $F_o$  kann sowohl im Datensatz (Messungenauigkeit, imperfekter Einkristall), als auch in Fehlern im Modell (falsche Zelle oder Raumgruppe) begründet liegen. Bei der Strukturverfeinerung wird das Strukturmodell solange verändert, bis der Unterschied aus berechneten und experimentell bestimmten Strukturfaktoren minimal wird, was mit dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate („Least Squares“-Methode) durchgeführt wird. Die Abweichung der Strukturfaktoren  $F_c$  des theoretisch aufgestellten Strukturmodell und den gemessenen  $F_o$  Werten wird über unterschiedliche Zuverlässigkeitsfaktoren (engl. Residuals), den R-Werten, ausgedrückt. Der konventionelle R-Wert ist die mittlere prozentuale Abweichung zwischen berechneten und beobachteten Strukturamplituden: