

Röntgen- Pulverdiagramme

Prof. Dr. Martin U. Schmidt

Goethe-Universität Frankfurt

Institut für Anorganische und Analytische Chemie

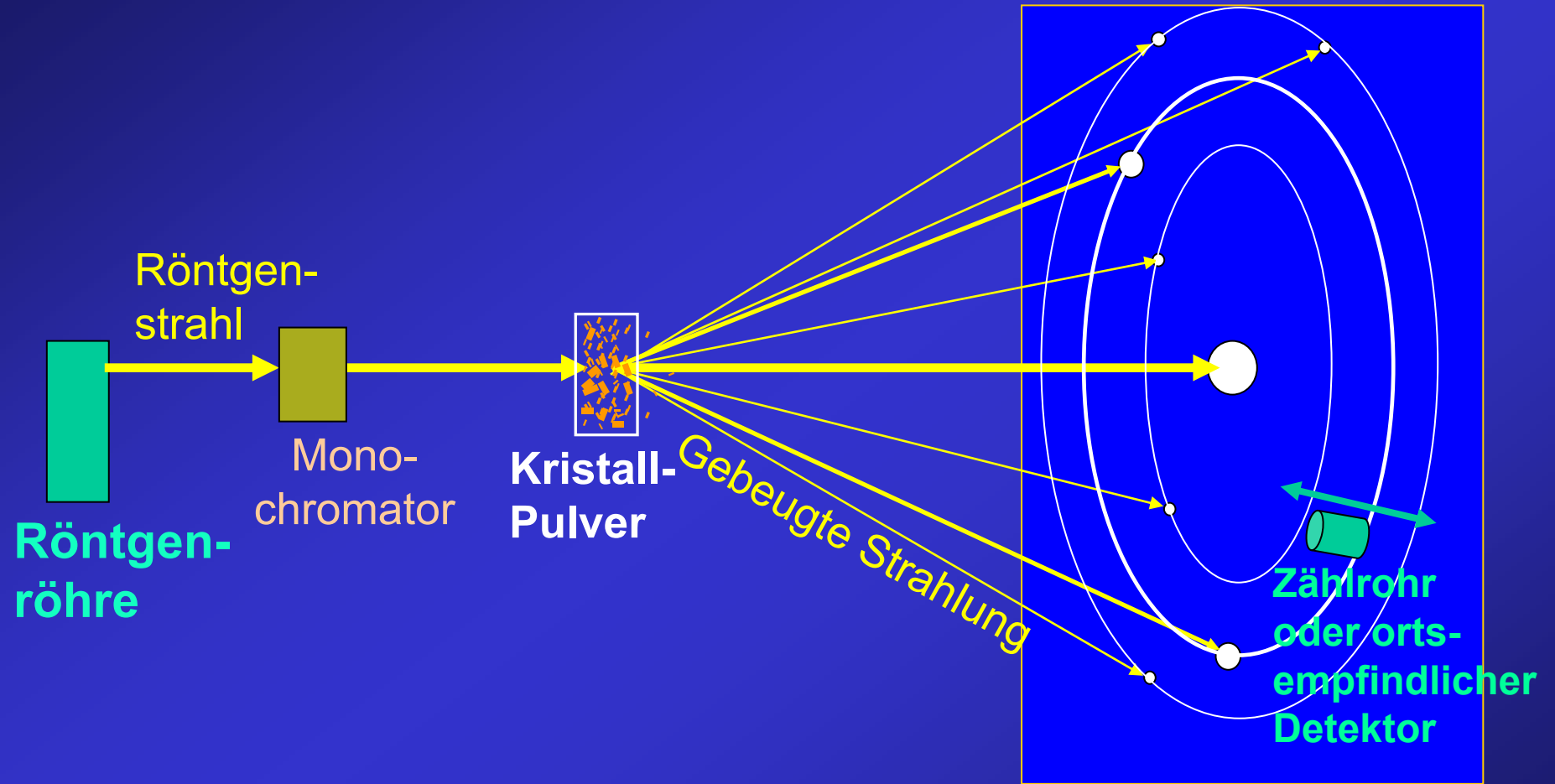
Max-von-Laue-Str. 7

60438 Frankfurt am Main

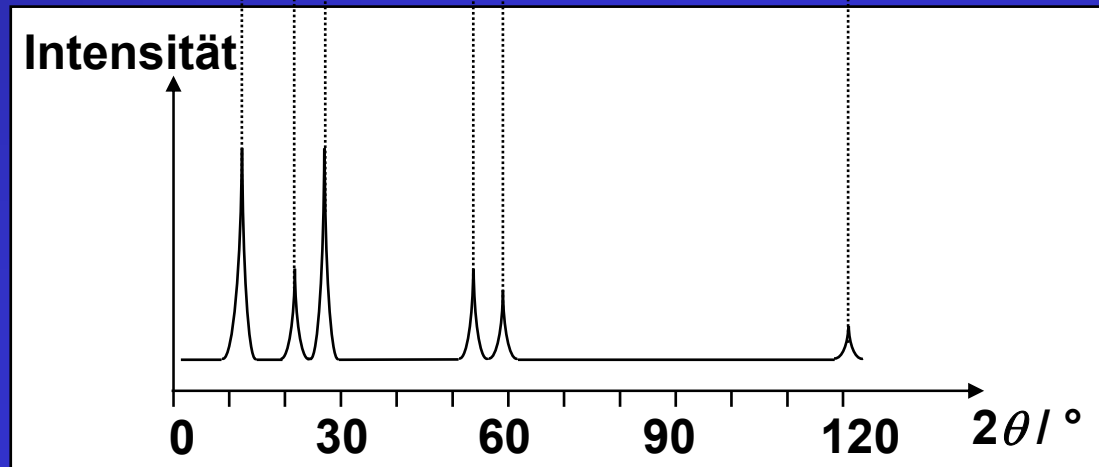
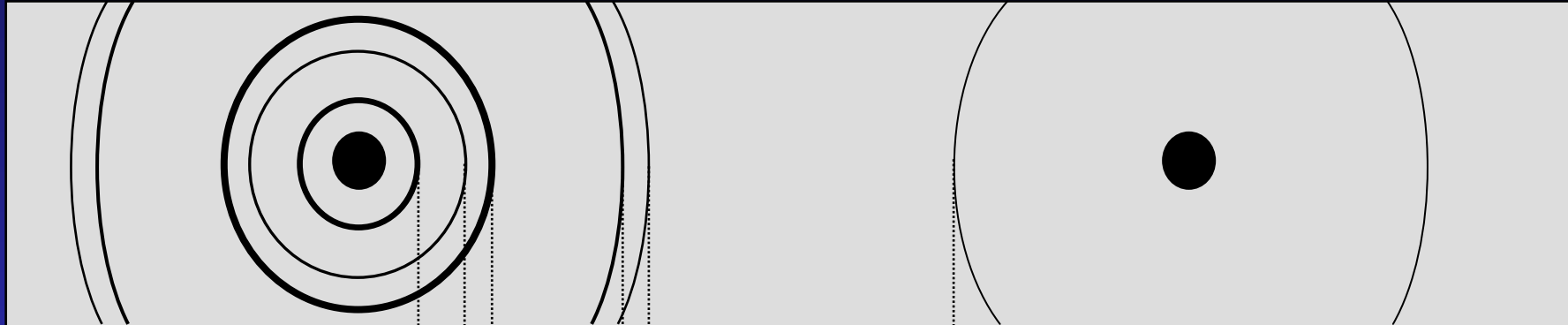
m.schmidt@chemie.uni-frankfurt.de

Tel.: 069 798 29171

Röntgen-Pulverdiagramme



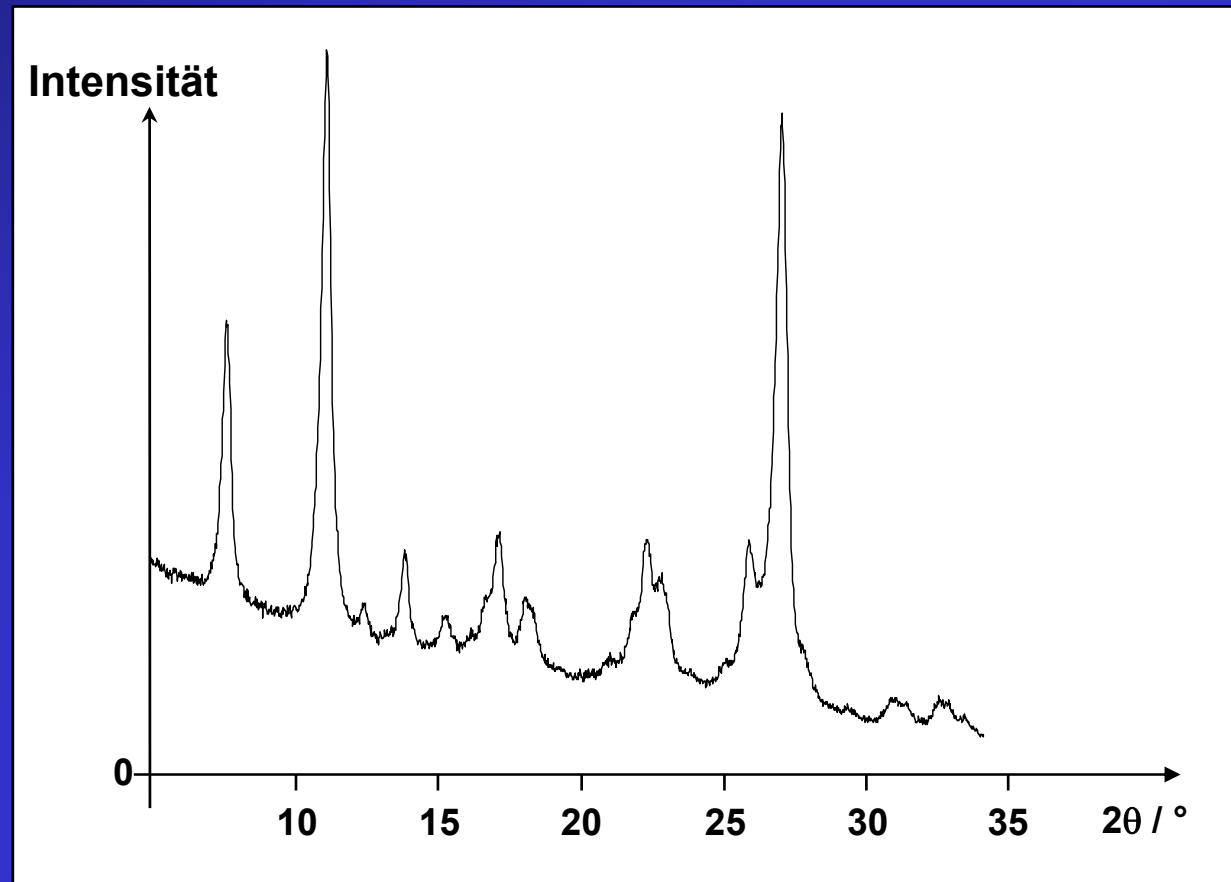
Röntgen-Pulverdiagramme



Reflex-Positionen ↔ Gitterkonstanten

Reflex-Intensität ↔ Position der Atome innerhalb der Elementarzelle

Typisches Röntgenpulverdiagramm einer kristallinen organischen Verbindung



Röntgen-Pulverdiagramme

Reflex-Position:

$$n \cdot \lambda = 2 d \cdot \sin \theta \quad (\text{Braggsches Gesetz})$$

n : Beugungsordnung (i. allg. $n = 1$)

λ : Wellenlänge (Cu-K α_1 : $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)

d : Netzebenenabstand

θ : theta - Bragg-Winkel; der beobachtete Beugungswinkel beträgt 2 theta. Einfallswinkel und Ausfallswinkel (zum Lot der Netzebenenchar) alpha betragen jeweils 90° - theta.

Reflex-Intensität:

Intensität: $I = |F|^2$ (F : Strukturfaktor)

$$F_{hkl} = \sum_n f_n \cdot e^{2\pi i(h \cdot x_n + k \cdot y_n + l \cdot z_n)}$$

n : alle Atome

f_n : Atomformfaktor (hängt von der Ordnungszahl des Elementes ab)

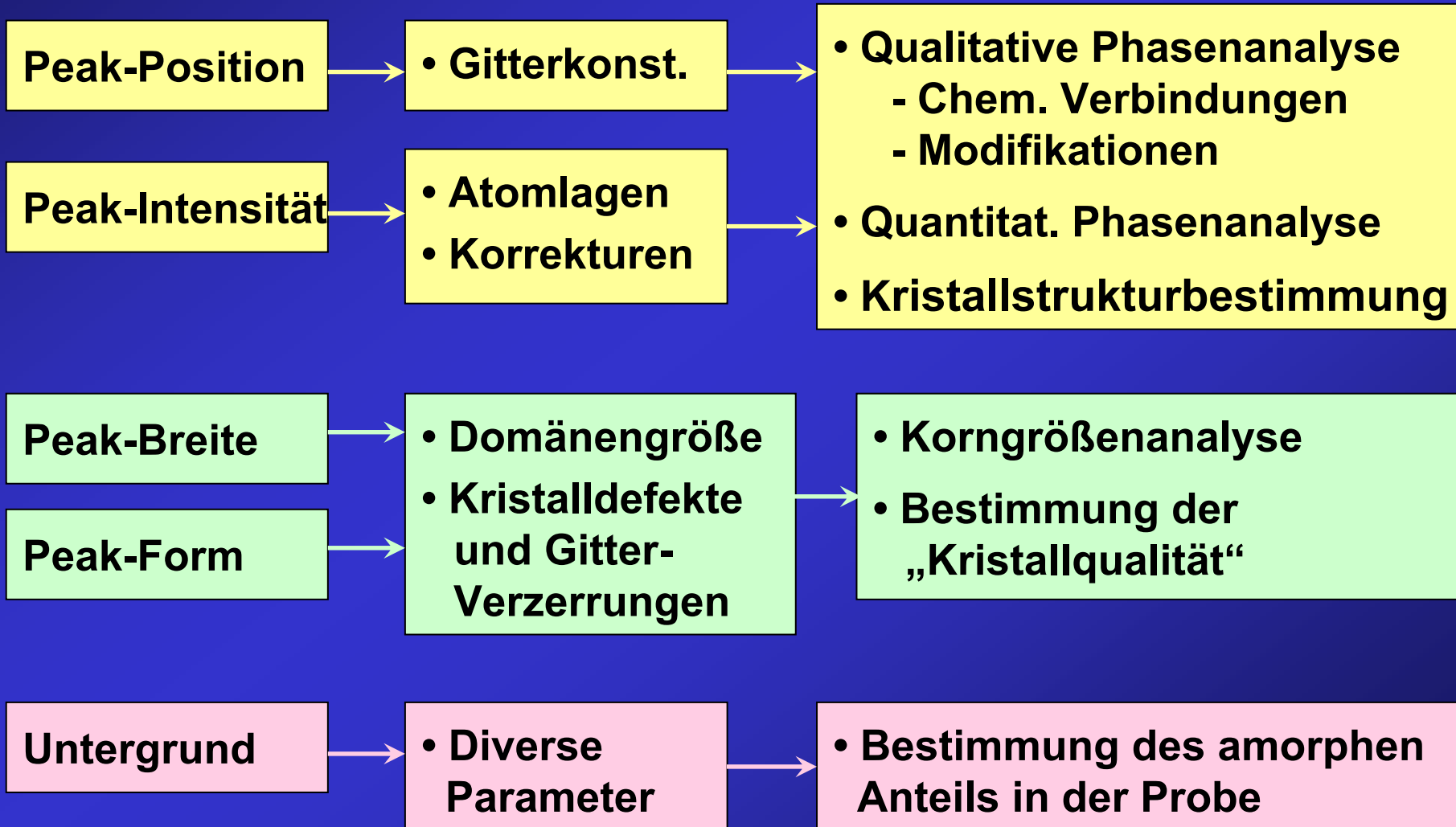
h, k, l : Millersche Indices der Netzebenenchar

x, y, z : fraktionale Koordinaten (d.h. Position) aller Atome

Alle Reflexe hängen von allen Atomen ab.

Eine Zuordnung einzelner Reflexe zu einzelnen Atomen oder Atomgruppen ist nicht möglich!

Hauptanwendungen der Röntgen-Pulverdiffraktometrie



Bestimmung von Kristallstrukturen aus Röntgenpulverdiagrammen

1. Indizierung:

- Reflexpositionen \longrightarrow Gitterkonstanten ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)
- systematisch ausgelöschte Reflexe \longrightarrow mögl. Raumgruppen

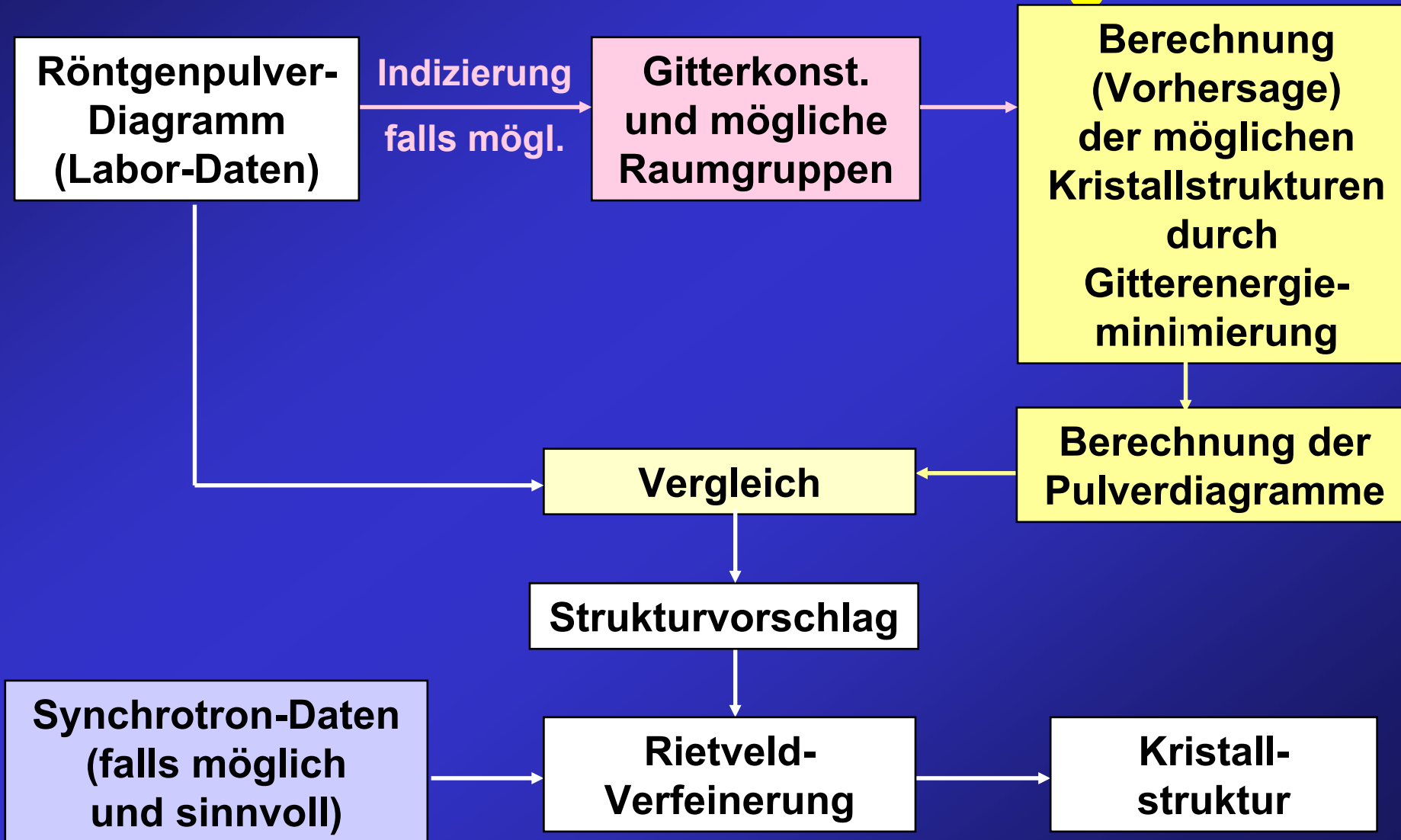
2. Strukturlösung:

- Diverse Verfahren (ähnlich wie bei Einkristallstrukturanalyse)
- für organische Verbindungen am besten Realraumverfahren (Programm DASH):
 - Molekül in der Elementarzelle verschieben, rotieren, und die intramolekularen Freiheitsgrade ändern
 - bei jedem Schritt das Pulverdiagramm berechnen
solange bis berechnetes und exp. Pulverdiagramm ähnlich sind.

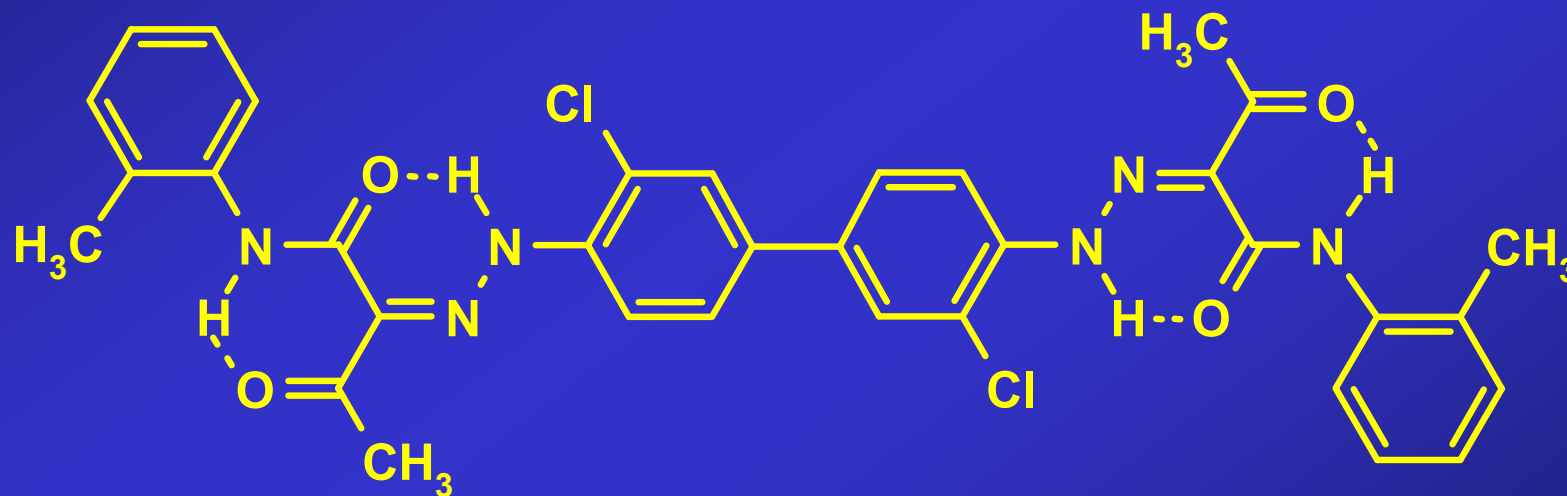
3. Rietveldverfeinerung:

Genaueres Anpassen der Struktur an das gemessene Pulverdiagramm

Bestimmung von Kristallstrukturen aus Röntgenpulverdiagrammen durch Kristallstrukturvorhersage



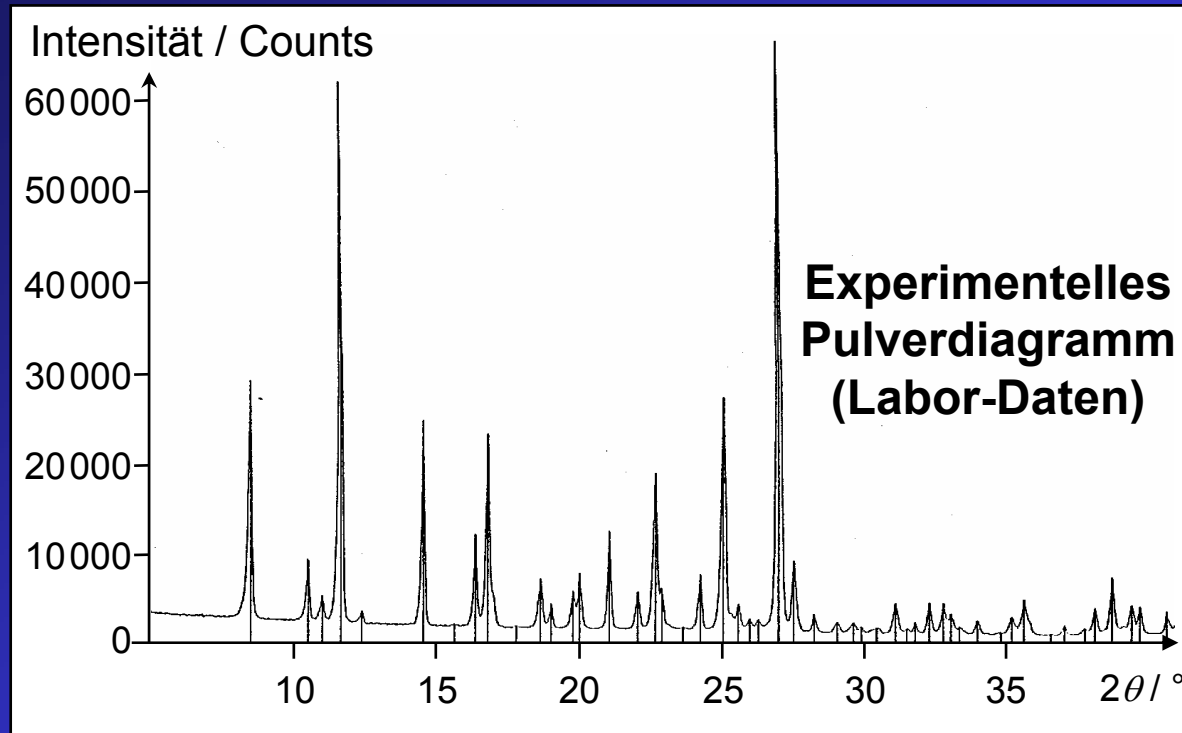
Bestimmung von Kristallstrukturen aus Röntgenpulverdiagrammen durch Kristallstrukturvorhersage



Pigment Yellow 14

Kommerzielles Gelbpigment für Druckfarben

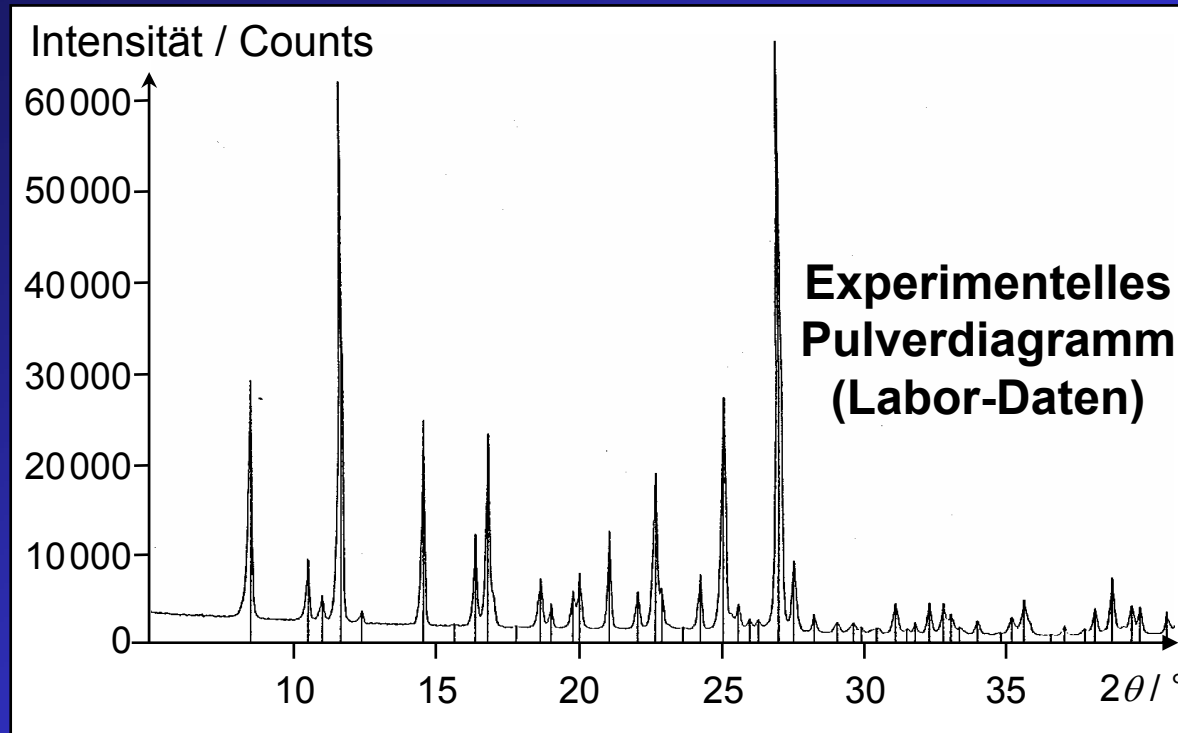
Kristallstruktur aus Pulverdiagrammen



Messbedingungen:

- STOE STADI-P Labor-Diffraktometer
- Transmission (Kapillare)
- Primärmonochromator
- Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung
- linearer ortsempfindl. Detektor
- Messung über Nacht

Kristallstruktur aus Pulverdiagrammen



Indizierung

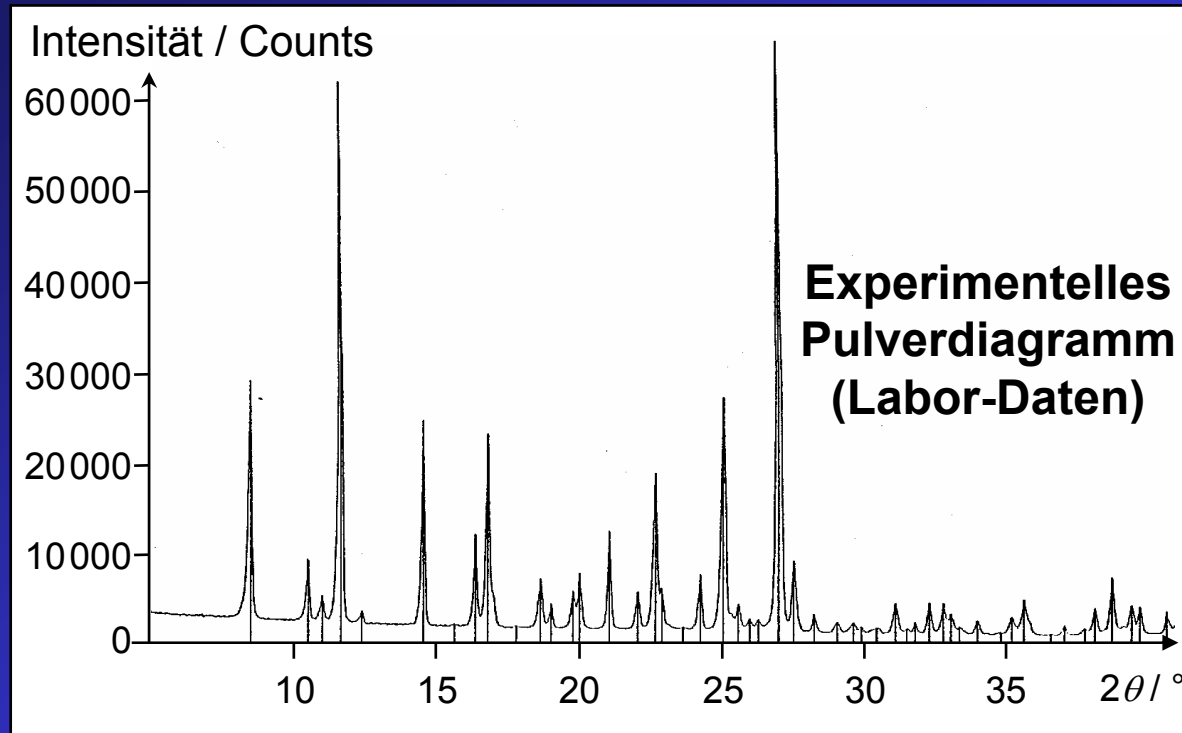
$$\begin{aligned} a &= 8.209 \text{ \AA} & \alpha &= 112.59^\circ \\ b &= 9.328 \text{ \AA} & \beta &= 98.23^\circ \\ c &= 11.773 \text{ \AA} & \gamma &= 105.07^\circ \end{aligned}$$

Mögliche Raumgruppen:
 $P 1$ oder $P \bar{1}$, $Z = 1$

Messbedingungen:

- STOE STADI-P Labor-Diffraktometer
- Transmission (Kapillare)
- Primärmonochromator
- Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung
- linearer ortsempfindl. Detektor
- Messung über Nacht

Kristallstruktur aus Pulverdiagrammen



Indizierung

$$\begin{aligned} a &= 8.209 \text{ \AA} & \alpha &= 112.59^\circ \\ b &= 9.328 \text{ \AA} & \beta &= 98.23^\circ \\ c &= 11.773 \text{ \AA} & \gamma &= 105.07^\circ \end{aligned}$$

Mögliche Raumgruppen:
 $P 1$ oder $P \bar{1}$, $Z = 1$

Gitterenergie-

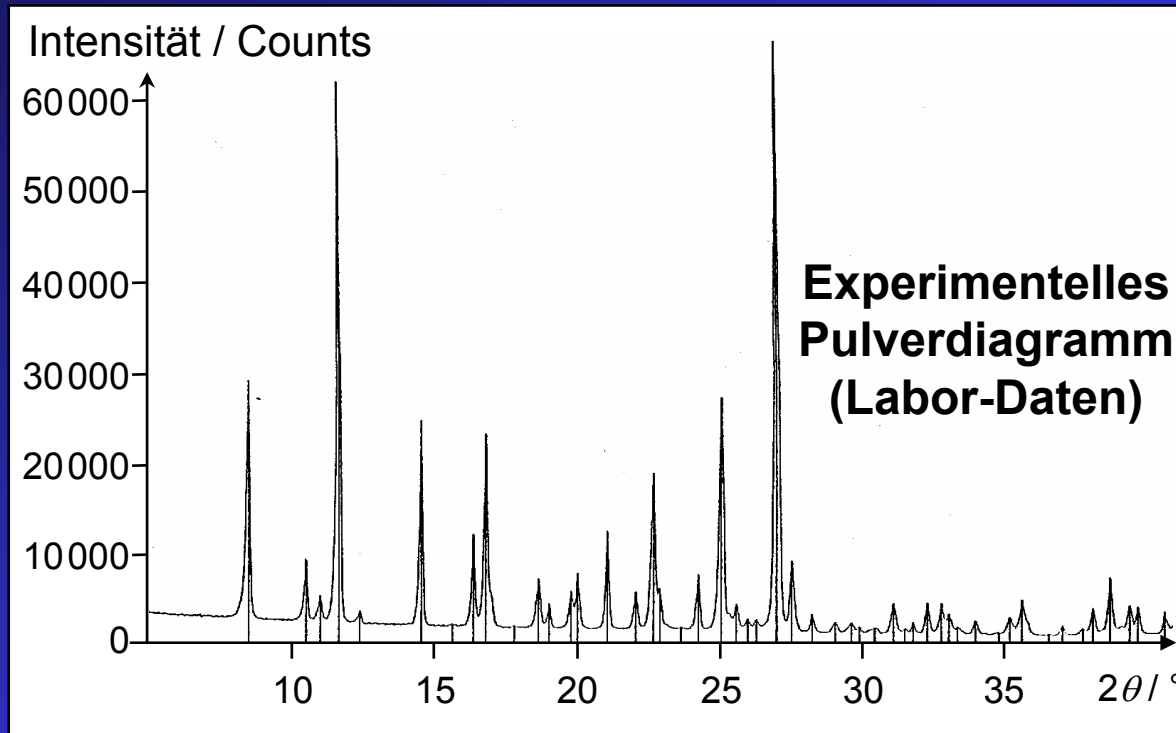
Minimierungen ($P 1$)

- Gitterkonstanten fest
- Optimierung von:
 - Packung
 - Molekülkonformation

Messbedingungen:

- STOE STADI-P Labor-Diffraktometer
- Transmission (Kapillare)
- Primärmonochromator
- Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung
- linearer ortsempfindl. Detektor
- Messung über Nacht

Kristallstruktur aus Pulverdiagrammen



Messbedingungen:

- STOE STADI-P Labor-Diffraktometer
- Transmission (Kapillare)
- Primärmonochromator
- Cu-K α_1 -Strahlung
- linearer ortsempfindl. Detektor
- Messung über Nacht

Indizierung

$$\begin{aligned} a &= 8.209 \text{ \AA} & \alpha &= 112.59^\circ \\ b &= 9.328 \text{ \AA} & \beta &= 98.23^\circ \\ c &= 11.773 \text{ \AA} & \gamma &= 105.07^\circ \end{aligned}$$

Mögliche Raumgruppen:
 $P 1$ oder $P \bar{1}$, $Z = 1$

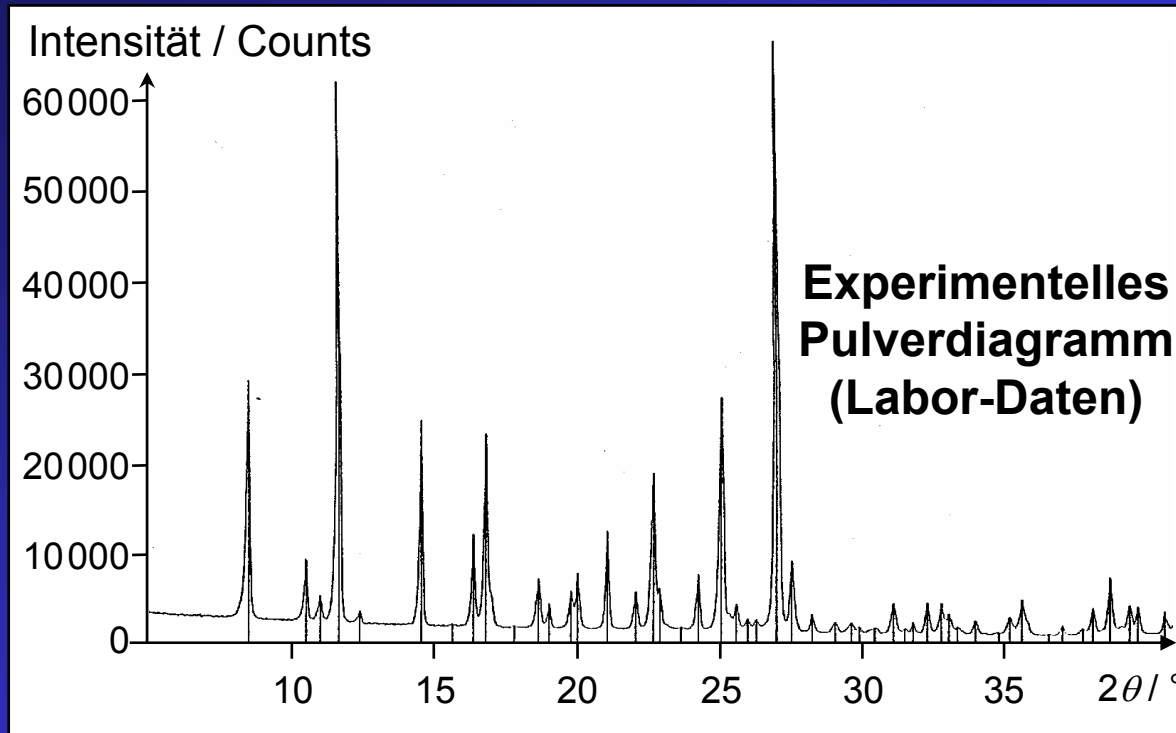
Gitterenergie-

Minimierungen ($P 1$)

- Gitterkonstanten fest
- Optimierung von:
 - Packung
 - Molekülkonformation

Tiefstes Minimum ($P \bar{1}$)

Kristallstruktur aus Pulverdiagrammen



Messbedingungen:

- STOE STADI-P Labor-Diffraktometer
- Transmission (Kapillare)
- Primärmonochromator
- Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung
- linearer ortsempfindl. Detektor
- Messung über Nacht

Indizierung

$$\begin{aligned} a &= 8.209 \text{ \AA} & \alpha &= 112.59^\circ \\ b &= 9.328 \text{ \AA} & \beta &= 98.23^\circ \\ c &= 11.773 \text{ \AA} & \gamma &= 105.07^\circ \end{aligned}$$

Mögliche Raumgruppen:
 $P 1$ oder $P \bar{1}$, $Z = 1$

Gitterenergie-

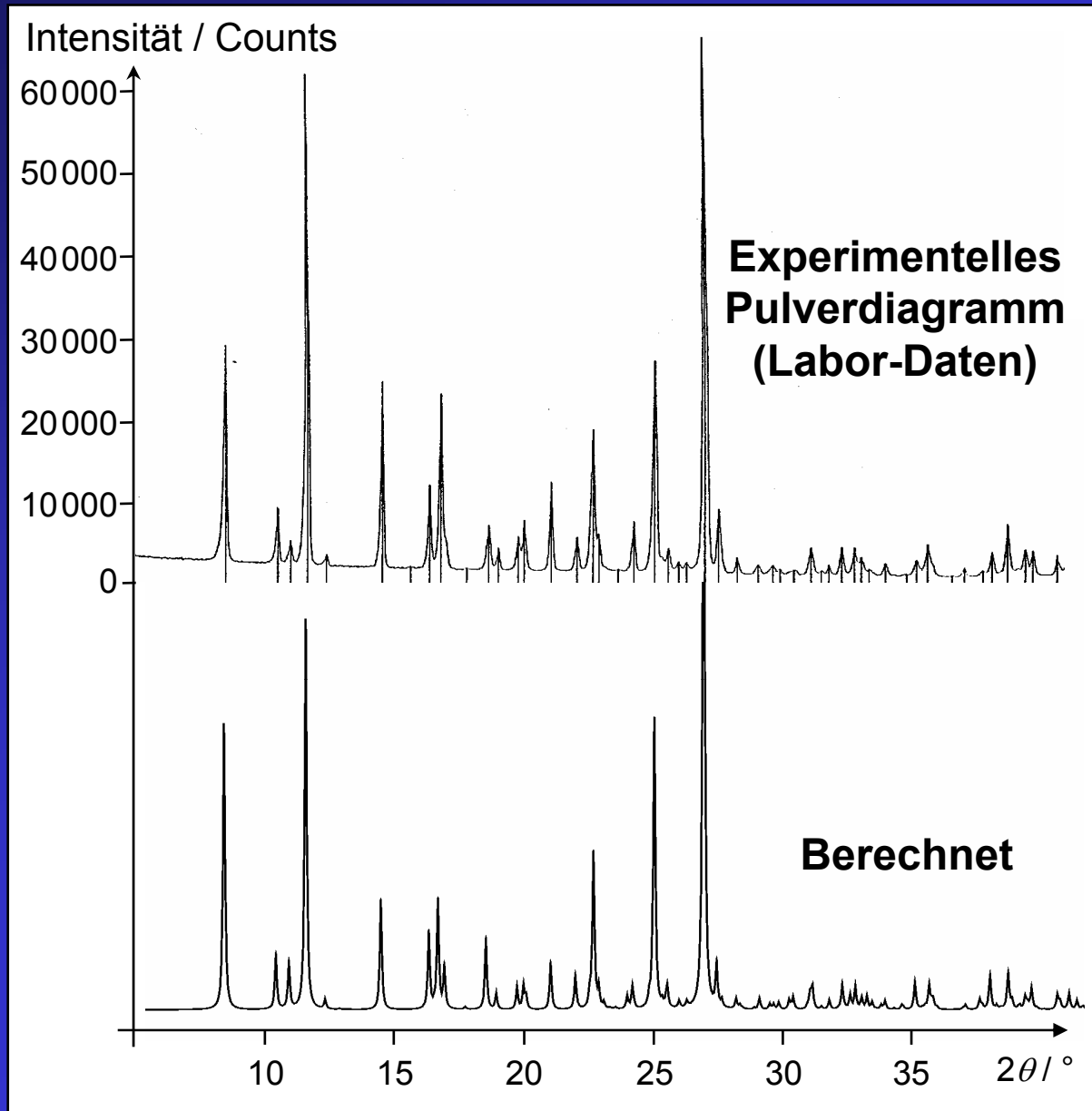
Minimierungen ($P 1$)

- Gitterkonstanten fest
- Optimierung von:
 - Packung
 - Molekülkonformation

Tiefstes Minimum ($P \bar{1}$)

Berechnung des Pulverdiagramms

Kristallstruktur aus Pulverdiagrammen



Indizierung

$$\begin{aligned} a &= 8.209 \text{ \AA} & \alpha &= 112.59^\circ \\ b &= 9.328 \text{ \AA} & \beta &= 98.23^\circ \\ c &= 11.773 \text{ \AA} & \gamma &= 105.07^\circ \end{aligned}$$

Mögliche Raumgruppen:
 $P 1$ oder $P \bar{1}$, $Z = 1$

Gitterenergie-

Minimierungen ($P 1$)

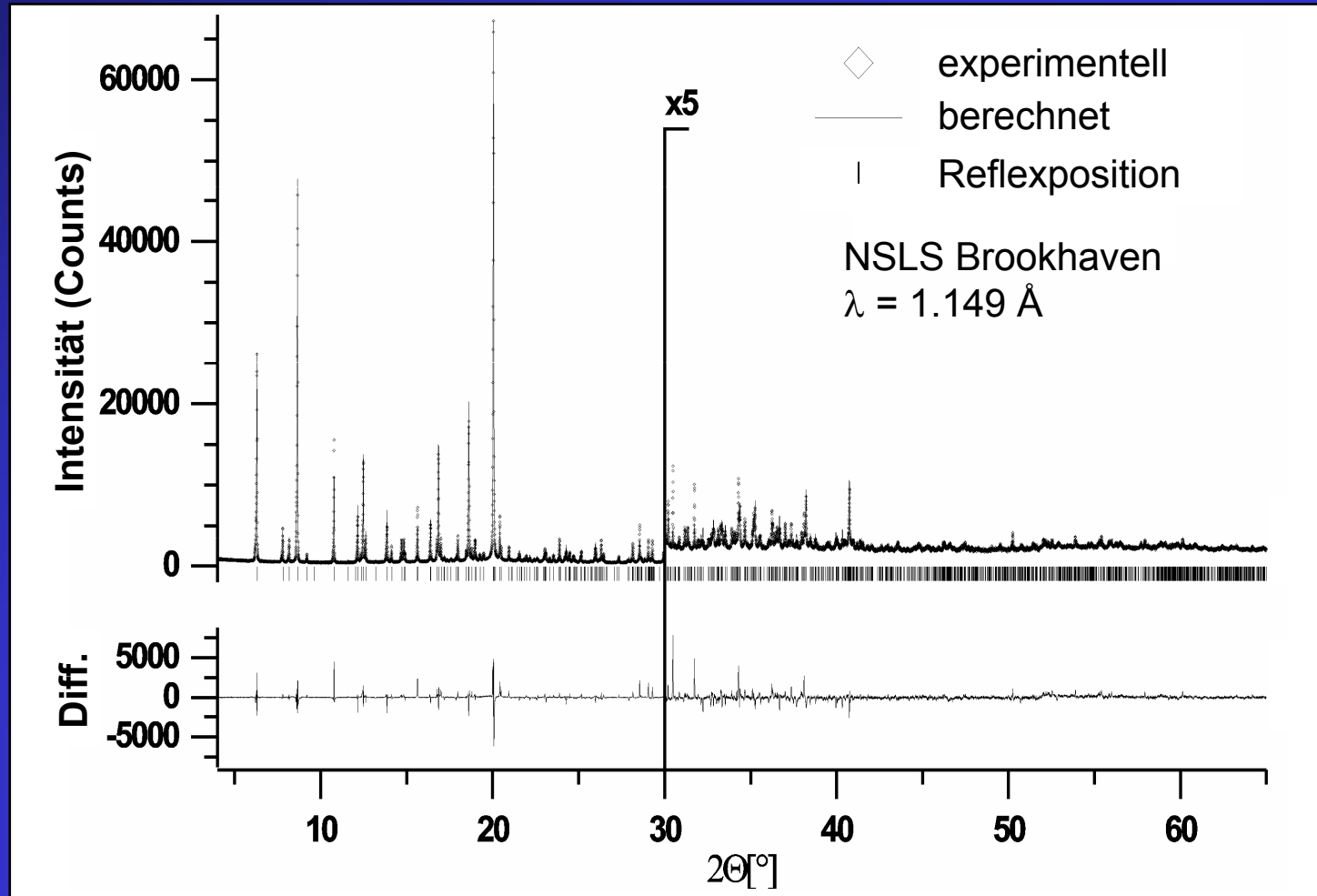
- Gitterkonstanten fest
- Optimierung von:
 - Packung
 - Molekülkonformation

Tiefstes Minimum ($P \bar{1}$)

Berechnung des
Pulverdiagramms

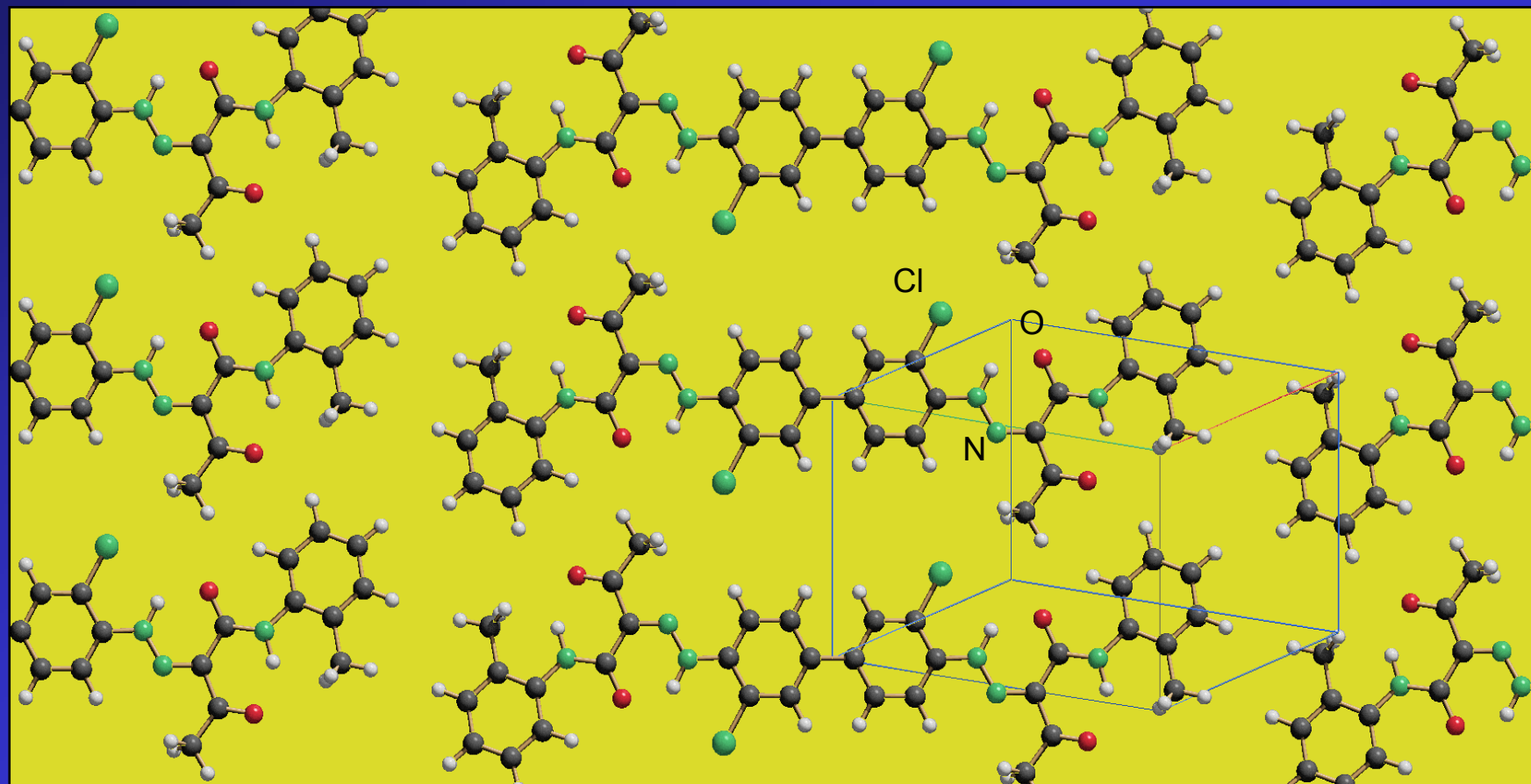
Kristallstruktur aus Pulverdiagrammen

Rietveld-Verfeinerung



$$R_p = 8.53 \%, R_{wp} = 12.87 \%, R_{F2} = 17.60\%, \chi^2 = 3.3$$

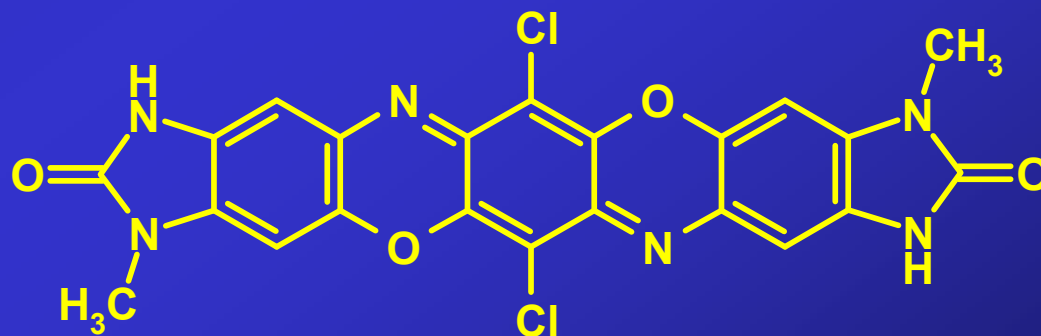
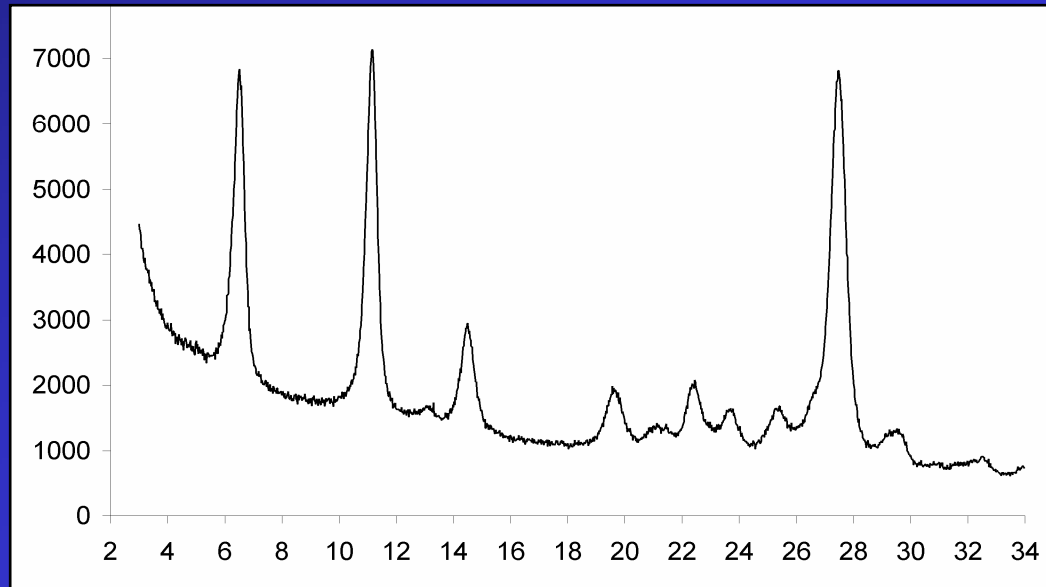
Kristallstruktur von Pigment Yellow 14



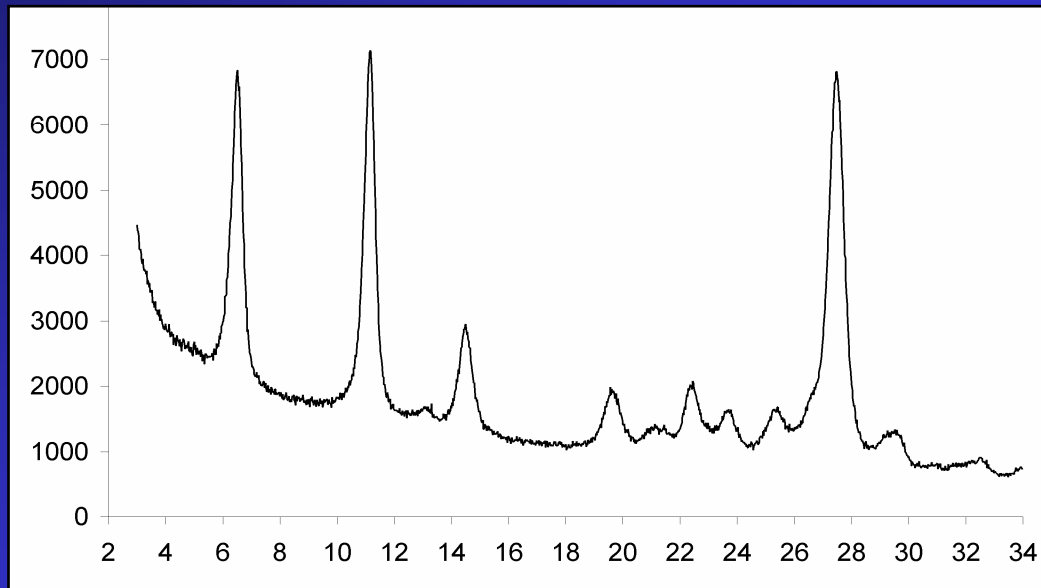
Verfeinerte Kristallstruktur

[M. U. Schmidt, R. E. Dinnebier, H. Kalkhof, *J. Phys. Chem. B* 111, 9722-9732 (2007)]

Lösung der Kristallstruktur aus einem nicht indizierbaren Pulverdiagramm



Lösung der Kristallstruktur aus einem nicht indizierbaren Pulverdiagramm



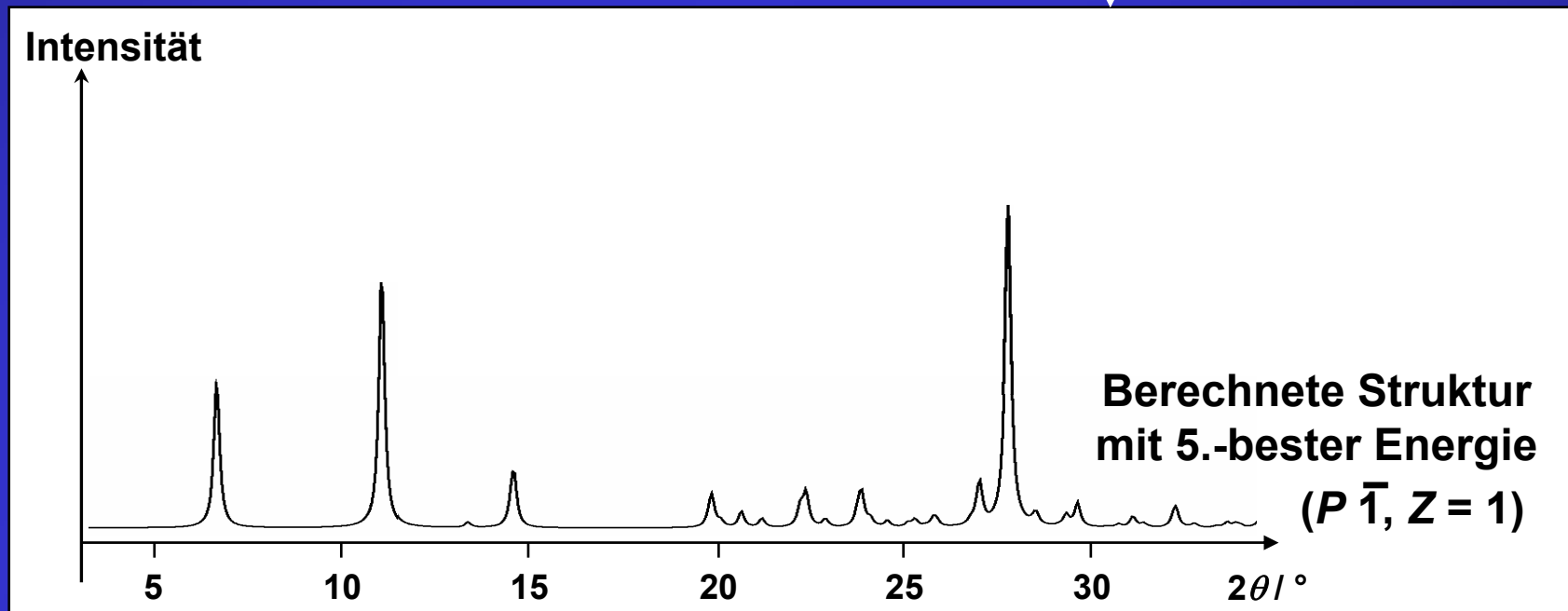
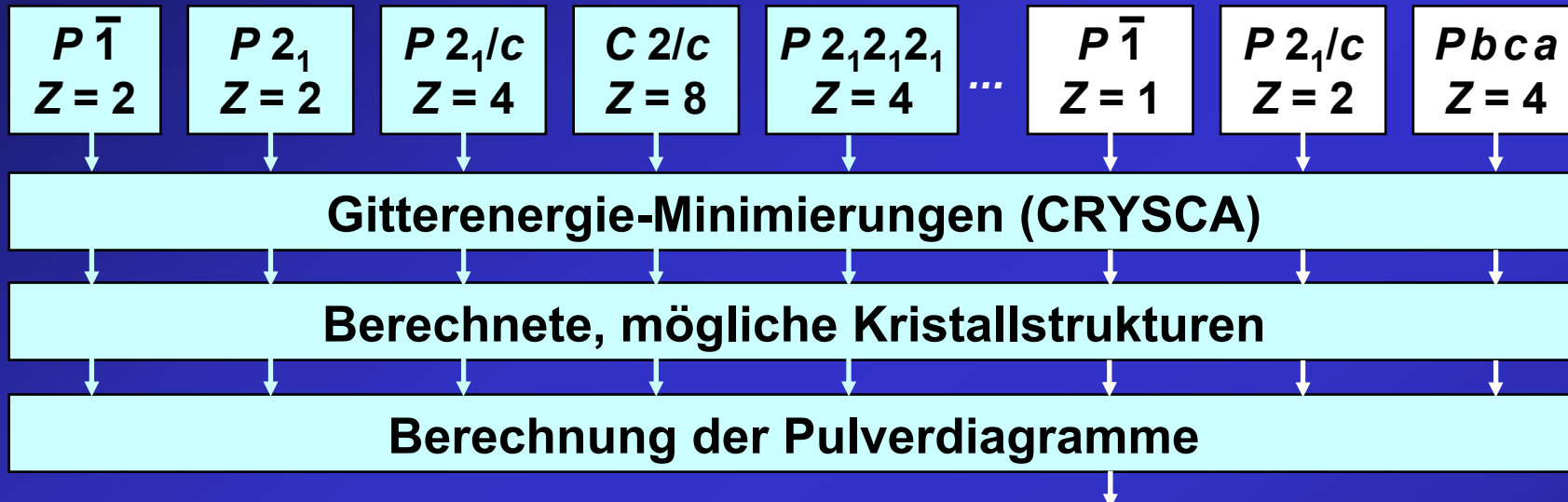
**Molekülgeometrie
(Bindungslängen,
Bindungswinkel)**

**Prinzipielle Kristallstruktur
(EZ, Anordnung der Moleküle)**

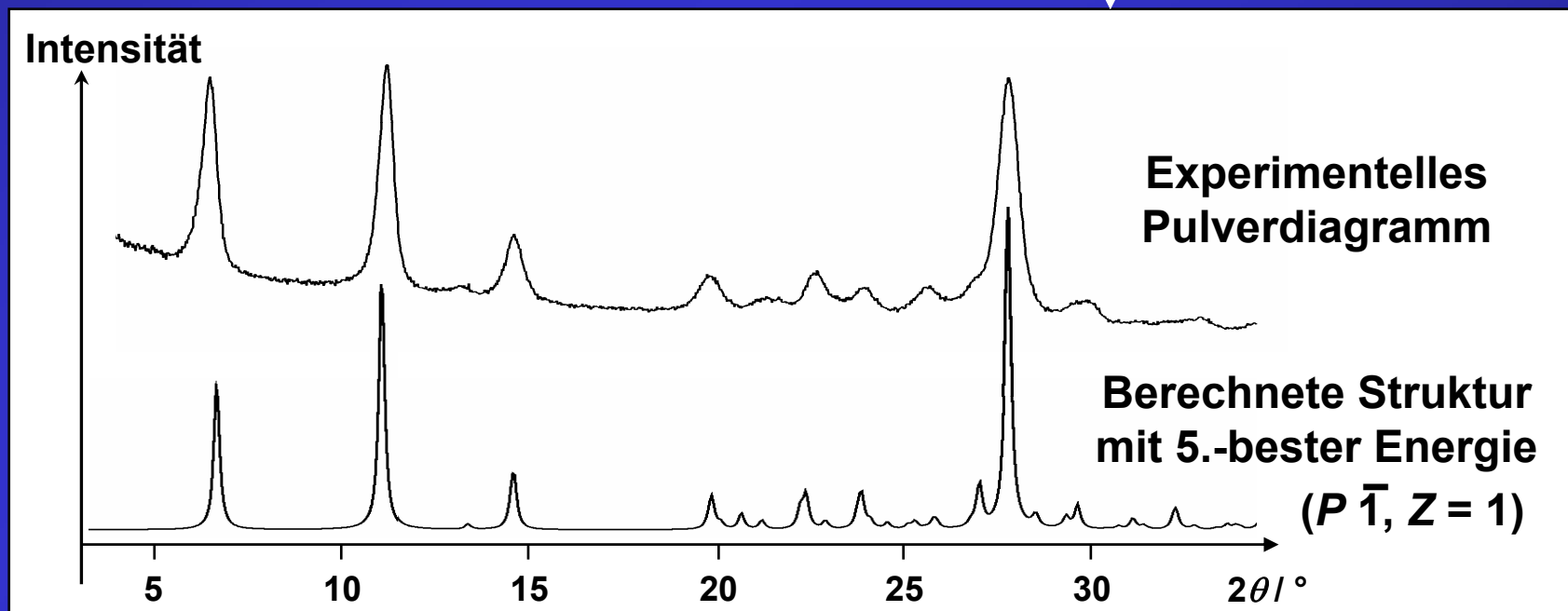
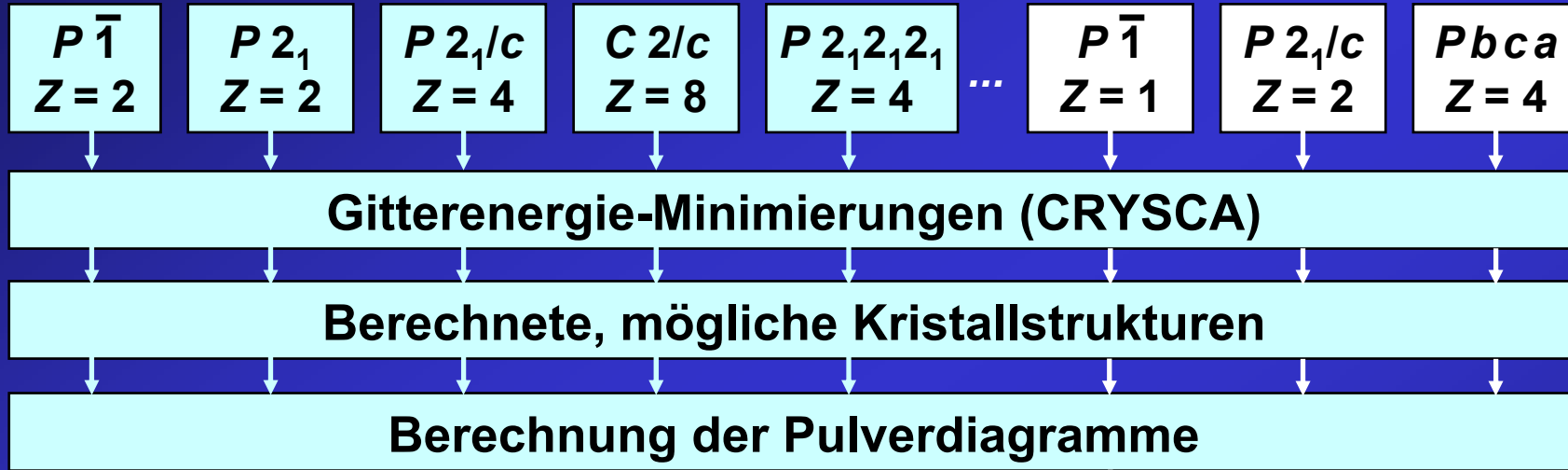
Struktur – Wirkungs - Beziehungen

Crystal Engineering

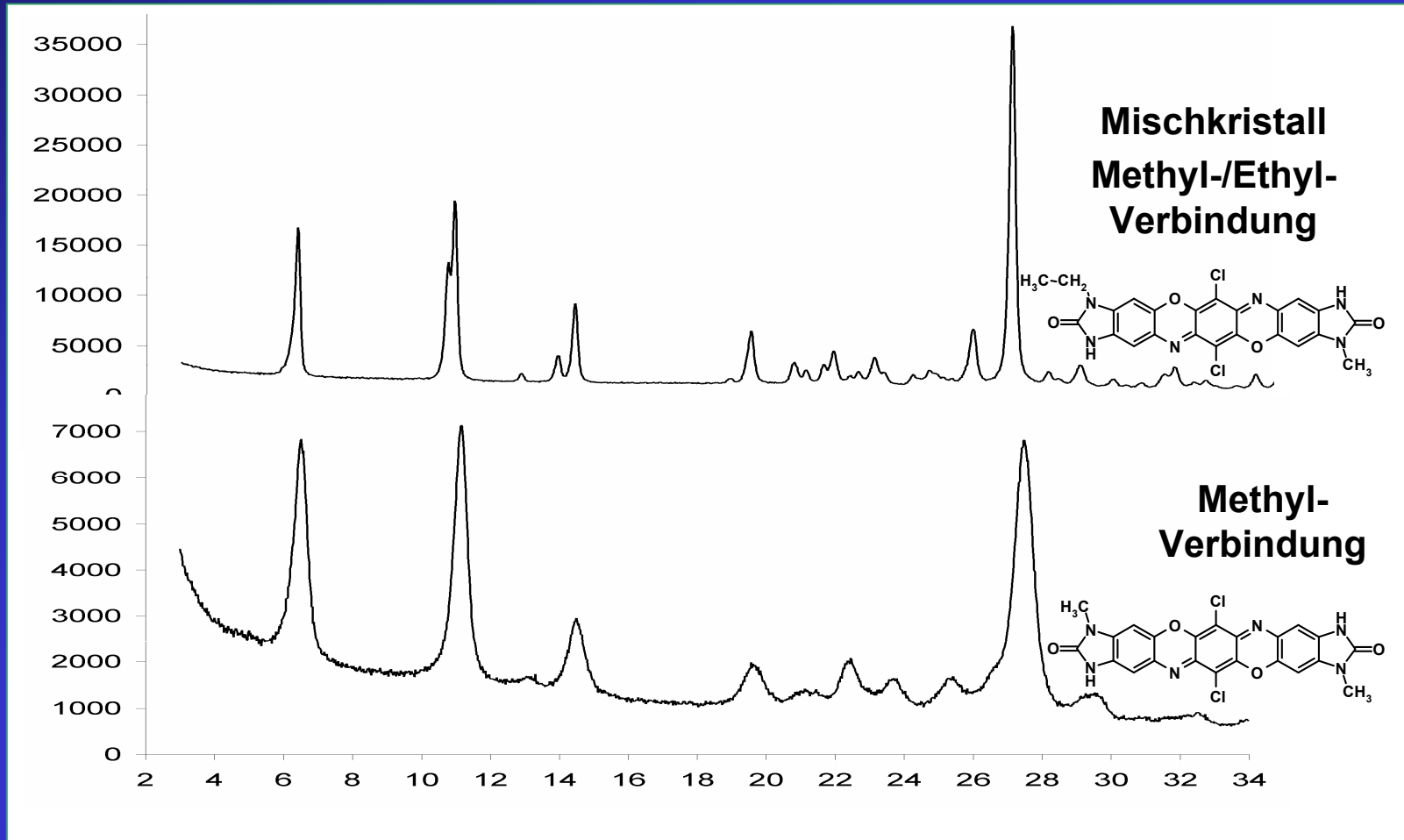
Lösung der Kristallstruktur



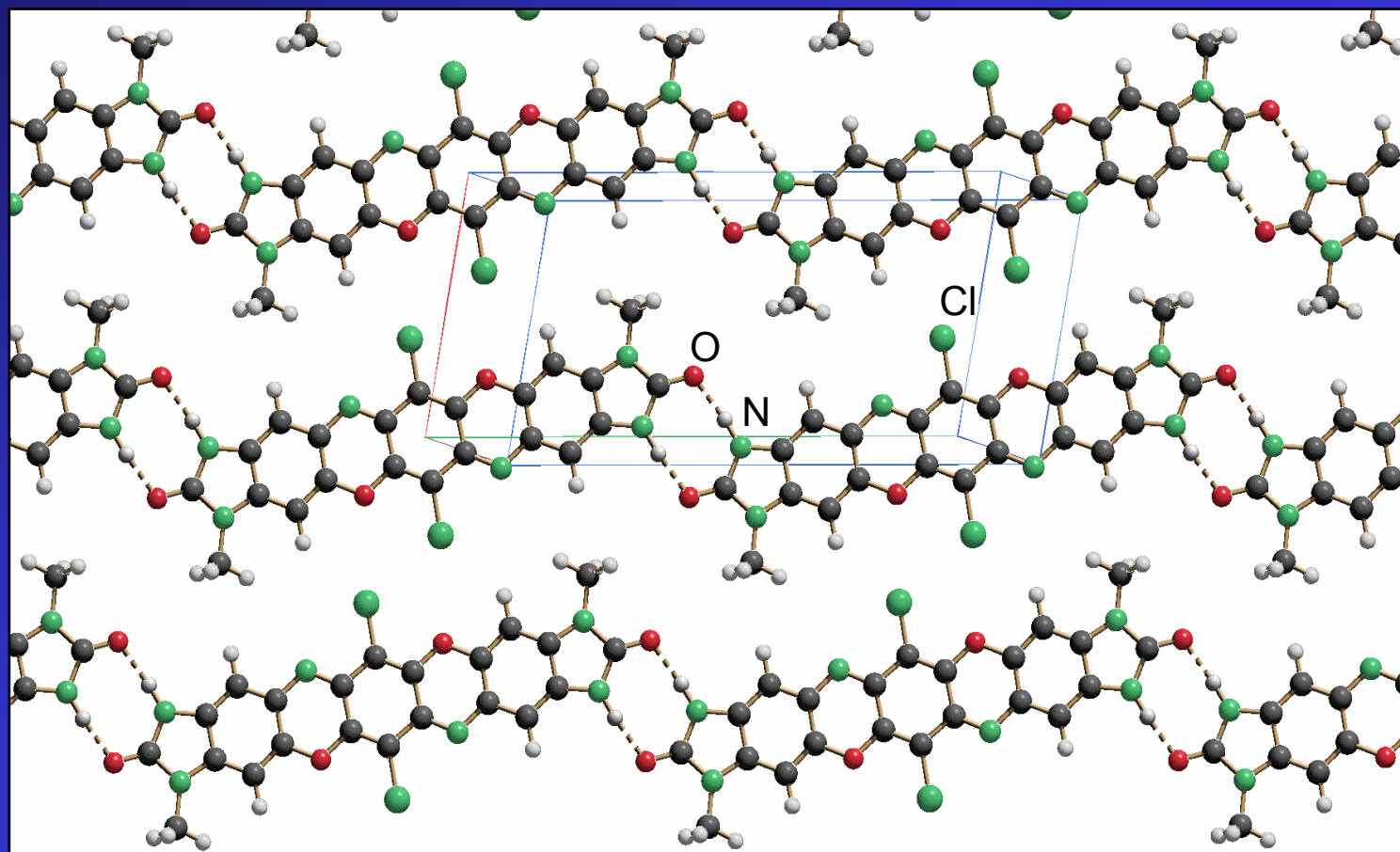
Lösung der Kristallstruktur



Bestätigung der Strukturlösung



Kristallstruktur



$P\bar{1}$, $Z = 1$
 $a = 4.335 \text{ \AA}$
 $b = 8.419 \text{ \AA}$
 $c = 13.906 \text{ \AA}$
 $\alpha = 106.9^\circ$
 $\beta = 92.9^\circ$
 $\gamma = 95.1^\circ$

[M.U. Schmidt, R.E. Dinnebier, M. Ernich, *Acta Cryst. B* 61, 37-45 (2005)]