

4. Pulverdiffraktometrie

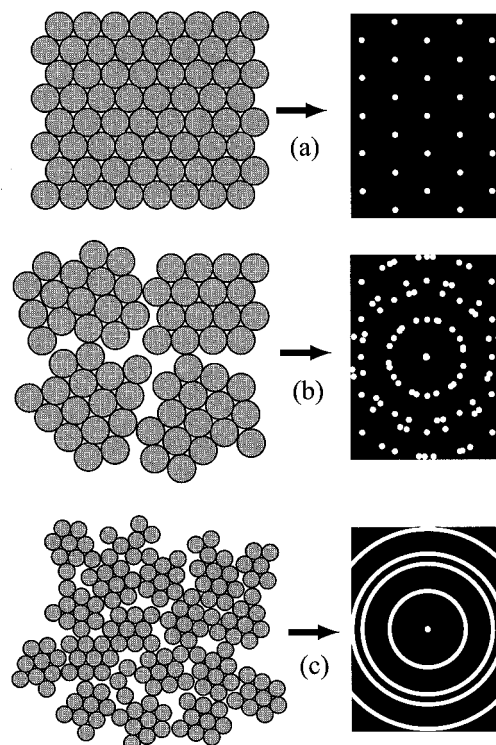
Literatur

W.I.F. David et al., *Structure Determination from Powder Diffraction Data* (2000), sowie Standardtexte; K.D.M. Harris et al., *Chem. Mater.* **8**, 2554 (1996), *Angew. Chem.* **113**, 1674 (2001), *Cryst. Growth Des.* **3**, 887 (2003).

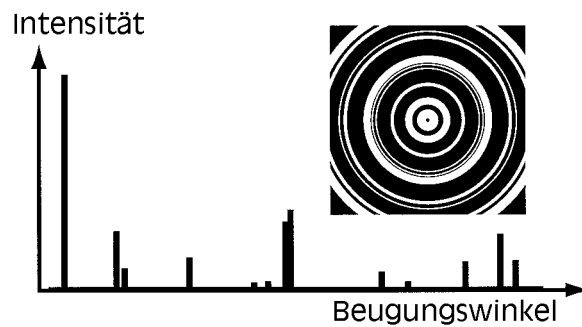
Einführung

Was tun, wenn eine Verbindung partout nicht kristallisieren will – zumindest nicht in der Form guter Einkristalle? Auch mit mikrokristallinem Material ist es manchmal möglich, Strukturen zu bestimmen. Dieses Kapitel beschreibt die Pulvermethode.

Gute Einkristalle liefern scharfe Röntgenreflexe (Abb. (a)). Lässt die Kristallqualität nach, weil im Kristall viele Kristallite mit etwas unterschiedlicher Orientierung vorliegen, so werden die Reflexe breiter. Haben wir eine Probe, die aus sehr vielen Kristalliten mit willkürlicher Orientierung besteht, so sind die Reflexe „unendlich“ breit; im Beugungsmuster beobachten wir Ringe (Abb. (c)).



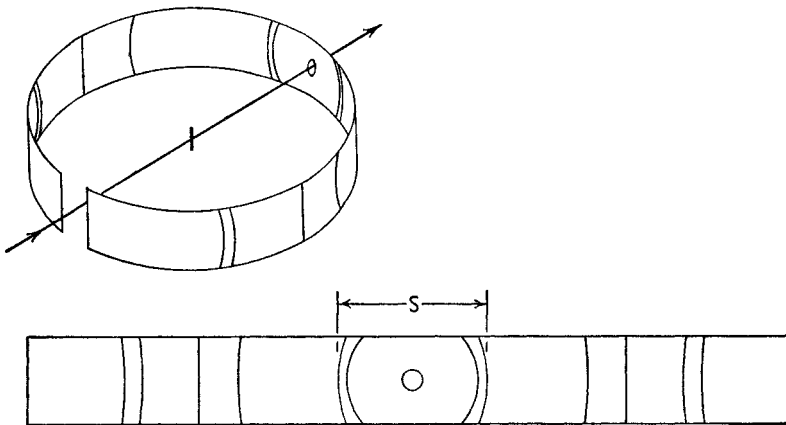
Die radiale Intensitätsverteilung sieht wie folgt aus:



Es ist trotz des Verlusts von zwei Dimensionen möglich, Strukturen aus solchen Pulverdiagrammen zu bestimmen. Ein ähnlich schwieriges Problem besteht darin, ein Buch zu lesen, von dem alle Seiten aufeinander gedruckt sind.

Die Pulverkamera

Die einfachste Art ist die *Debye-Scherrer-Pulverkamera* (Abb. – ohne Gehäuse).



Die Gleichungen, aus denen man die Linien indexieren kann, sind:

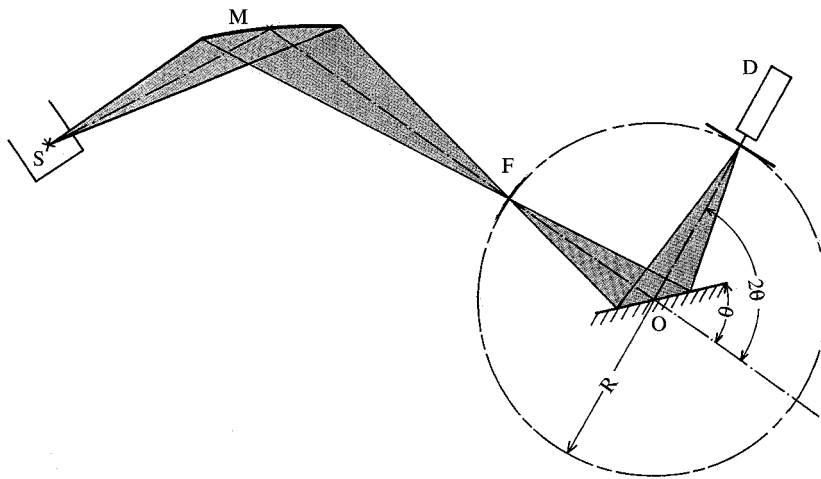
$$\theta = 45S/\pi r \quad (r = \text{Radius der Kamera}); \quad n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{und (für das kubische System!)} \quad d_{hkl} = a / \sqrt{(h^2+k^2+l^2)}.$$

Einige Probleme sind offensichtlich. Erstens ist es bei weniger symmetrischen Kristallsystemen (mit bis zu 6 Gitterkonstanten) schwieriger, die Linien zu indexieren. Zweitens überlappen sich im kubischen System exakt z.B. die Reflexpaare 300/221 oder 333/511 (ähnliche Effekte erschweren die Interpretation von z.B. tetragonalen Kristallen der Laue-Gruppe $4/m$, wo die Beugungsmuster die höhere Symmetrie $4/mmm$ aufweisen - warum?). Drittens haben die meisten Strukturen wesentlich größere Zellen als die üblichen Beispiele wie Natriumchlorid oder Quarz, und damit nicht nur einige gut aufgelöste, sondern Hunderte von teilweise überlappten Reflexen.

Die Debye-Scherrer-Kamera wird hauptsächlich zu *Fingerprint*-Zwecken eingesetzt; es gibt Datenbanken mit Pulverdiagrammen von Tausenden bekannter Verbindungen, mit deren Hilfe unbekannte Proben identifiziert werden können.

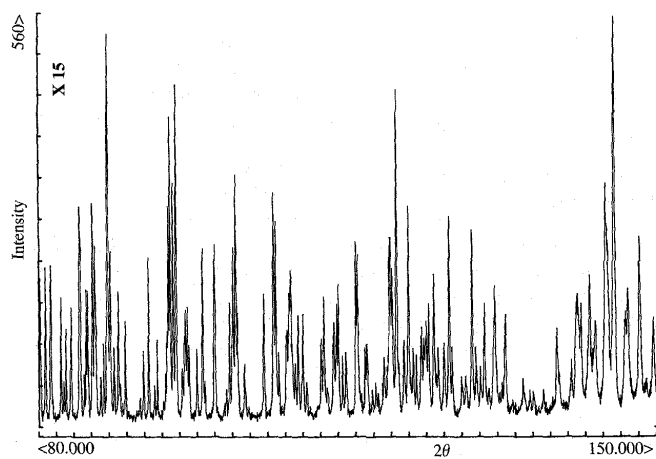
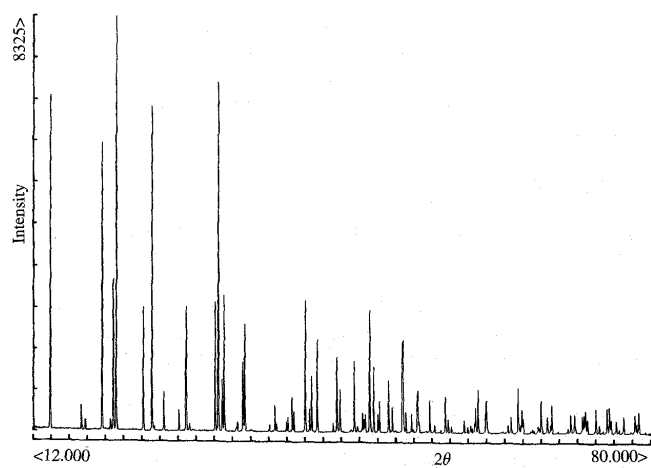
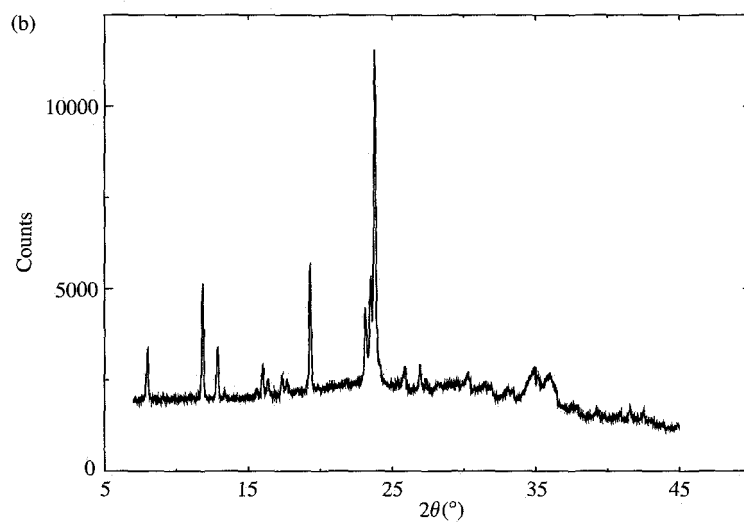
Das Pulverdiffraktometer

Will man genaue Intensitäten messen, so ersetzt man im *Pulverdiffraktometer* den Film durch einen Zähler. Zwei grundsätzliche Meßgeometrien werden verwendet. Im Transmissionsmodus (effektiv die gleiche Geometrie wie bei der Kamera) befindet sich die Probe in einer Kapillare, die schnell gedreht wird, um besser gemittelte Werte zu bekommen. Im Reflektionsmodus (*Bragg-Brentano*-Geometrie; Abb. unten: S = Röhre, M Monochromator, O Drehachse, D Detektor) sind bei einer flachen Probe die Absorptionseffekte kleiner.



Die Probe muß sorgfältig vorbereitet werden; sie sollte chemisch rein und gleichmäßig fein gemahlen sein. Bei Plättchen und Nadeln orientieren sich sonst die Mikrokristalle in bevorzugten Richtungen, was zu systematischen Fehlern in den Intensitäten führt. Es ist wichtig, größere Kristallite, die „Einkristallreflexe“ liefern, zu vermeiden; die optimale Teilchengröße ist etwa $5\mu\text{m}$. Vorsicht: Manche Mühle (z.B. mit Stahlkugeln) kann die Struktur zerstören!

Üblicherweise wird Cu-Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) verwendet (ansonsten Synchrotronstrahlung). Die Pulverdiagramme variieren in der Auflösung sehr stark; die Abb. zeigen die Pulverdiagramme einer organischen ($\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_2$) und einer anorganischen Verbindung ($\text{U}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$); beide Strukturen konnten bestimmt werden! Man vergleiche $2\theta_{\text{max}}$. Es lohnt sich, für längere Zeit bei hohem 2θ zu messen.



Intensitäten

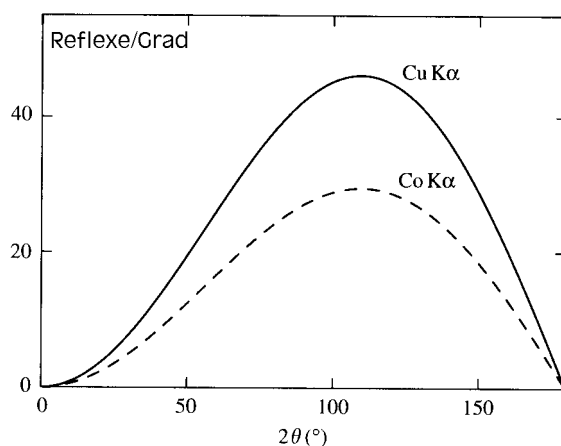
Die Intensität eines nicht-überlappten Reflexes ist seine Fläche (abzüglich Untergrund). Bei Überlappung ist es nicht einfach, die beiden Intensitäten zu trennen, aber es bestehen Algorithmen, die relativ zuverlässig sind. Man versucht, die $K_{\alpha 2}$ -Strahlung durch die Anwendung eines zweiten Monochromators (oder der Schneidkante F in der Abb., S. 3) zu entfernen und somit die Reflexe möglichst schmal zu machen (Breite bei halber Höhe etwa 0.05° bei normalen Quellen, 0.02° bei Synchrotronen).

Eine vielversprechende neue Methode (Brunelli et al., *Angew. Chem.* **115** (2003) 2075) besteht darin, Pulveraufnahmen bei unterschiedlichen Temperaturen zu messen. Da die thermische Ausdehnung anisotrop ist, ändern sich die relativen Positionen der Reflexe, und es kann leichter erkannt werden, wie die einzelnen Beiträge zu den überlappten Intensitäten sind. Die Autoren haben eine orthorhombische Struktur mit 48 Nicht-H-Atomen in der asymmetrischen Einheit gelöst, bei der die Peakdichte Werte bis zu 250° aufwies (im Durchschnitt vier überlappte Reflexe für jedes auflösbare Maximum).

Konventionelle Strukturlösung

Zuerst muß die Zelle bestimmt werden; hierzu gibt es mehrere spezielle Programme, und es lohnt sich, deren Ergebnisse sorgfältig zu vergleichen. Die höhere Auflösung und Intensität sowie die schmalere Reflexe, die man mit Synchrotron-Strahlung aufnimmt, erleichtern die Zellbestimmung. Systematische Auslöschungen von Pulverdiagrammen können schwierig zu erkennen sein, so daß die Lösungsversuche ggf. in mehreren Raumgruppen parallel geführt werden müssen. Die Lösung mit direkten Methoden kann wegen der oft mäßigen Auflösung schwierig sein, weshalb Patterson-Methoden (normale und Vektor-Such-Methoden) oft eingesetzt werden.

Die Zahl der Reflexe pro Grad variiert auf bekannte Weise mit 2θ . Die Abb. zeigt die Reflexdichte mit Cu-Strahlung für eine Elementarzelle mit einem Volumen von 1000 \AA^3 . Das Maximum liegt im allgemeinen bei etwa 109.4° und somit in der Nähe des kritischen Bereichs für die Strukturlösung mit direkten Methoden. Die Zahl der Reflexe pro Grad in diesem Bereich beträgt etwa $1/20$. Das bedeutet (vgl. Peakbreiten), daß die meisten Peaks dort bereits bei einer Struktur mit 20 Atomen überlappt sind, was die direkten Methoden sehr erschwert. Bei den sehr schmalen Reflexen des Synchrotrons erhöht sich dieses Limit auf (nur) etwa 40 Atome.

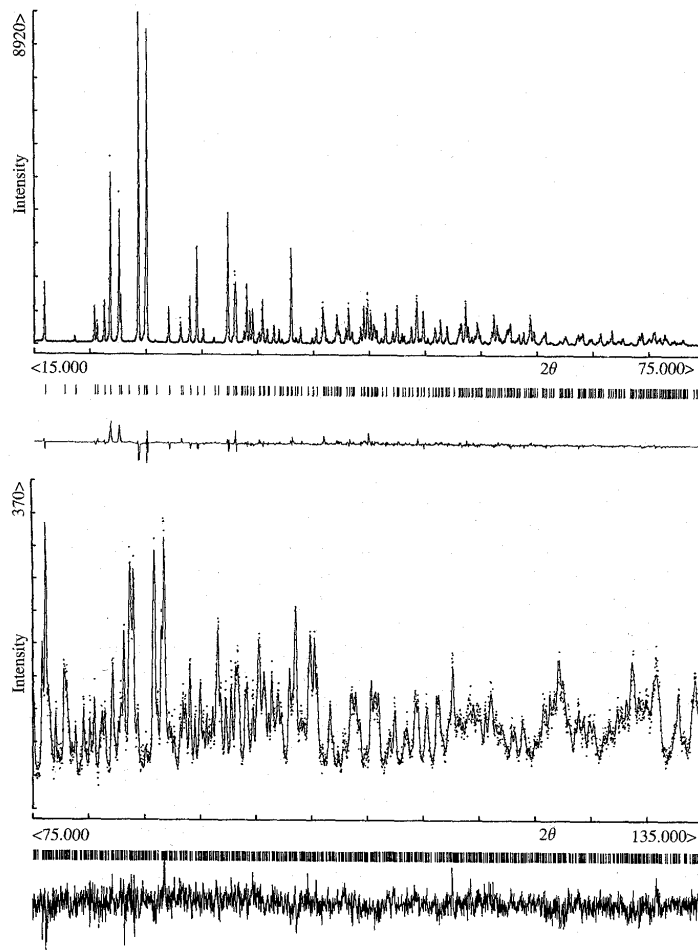


Verfeinerung

Im Gegensatz zur normalen RSA sind die Pulverdatensätze oft von geringem Umfang; man hat selten ein gutes Daten/Parameter-Verhältnis von 10:1. Man muß also der Verfeinerung mit Constraints und Restraints helfen und ggf. auf anisotrope Verfeinerung verzichten. Das Ziel gilt oft „nur“ der Identifizierung der Verbindung oder einer Packungsanalyse; beides gelingt oft auch bei schlechteren Daten.

Die Rietveld-Methode

Eine alternative Verfeinerungsmethode wurde von *Rietveld* vorgeschlagen (ursprünglich für Neutronenpulverdaten). Hat man die Struktur gelöst, so kann man auf einzelne Strukturfaktoren verzichten und gegen alle Datenpunkte (in 2θ -Incrementen von etwa 0.05°) verfeinern (Abb.).



Es müssen mit berücksichtigt werden: (i) die Reflexform unter Annahme einer bestimmten Kurvenfunktion (was bei Neutronen leichter geht) einschl. 2θ -Abhängigkeit sowie (ii) eine Untergrundfunktion.

Der R -Wert wird definiert durch

$$R_{\text{wp}} = 100 \times \left(\frac{\sum_i w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}{\sum_i w_i (y_i(\text{obs}))^2} \right)^{1/2}$$

bei i Datenpunkten mit Intensität y und Gewicht w .

In der Praxis funktioniert die Methode sehr gut; dabei darf nicht vergessen werden, daß die Struktur zuerst gelöst werden muß, bevor die Rietveld-Methode eingesetzt werden kann.

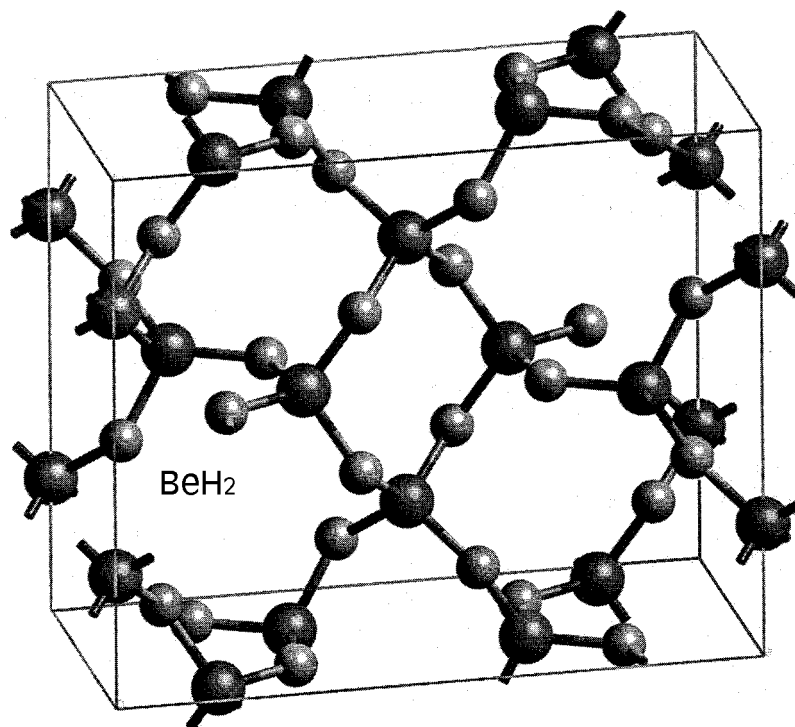
Realraum-Strukturlösung

Bei der *Realraum*-Strukturlösung verzichtet man auf die Gewinnung der Einzelintensitäten und auf konventionelle Lösungsmethoden. Stattdessen werden Modelle im Realraum entwickelt und die berechneten mit den gemessenen Pulverdiagrammen verglichen. Als Kriterium dient der Rietveld- R -Wert (ggf. kombiniert mit berechneten Energien). Die Startmodelle werden willkürlich generiert, mit Parametern x, y, z (Lage) und f, q, y (Orientierung) für den Schwerpunkt des ganzen Moleküls sowie einzelnen Torsionswinkeln für frei drehbare Molekülteile. Ansonsten werden Standardgeometrien angenommen und festgehalten. Die Modelle werden anhand von Standardprozeduren variiert (Monte-Carlo, simuliertes Tempern, Genetische Algorithmen), wobei sich mindestens ein Modell zu einer vielversprechenden Lösung entwickeln sollte; es wird anschließend mit Rietveld-Methoden verfeinert. Diese Methode ist weniger empfindlich gegenüber die Datenqualität, so daß normale Daten (statt Synchrotron-Daten) oft geeignet sind.

Ergebnisse

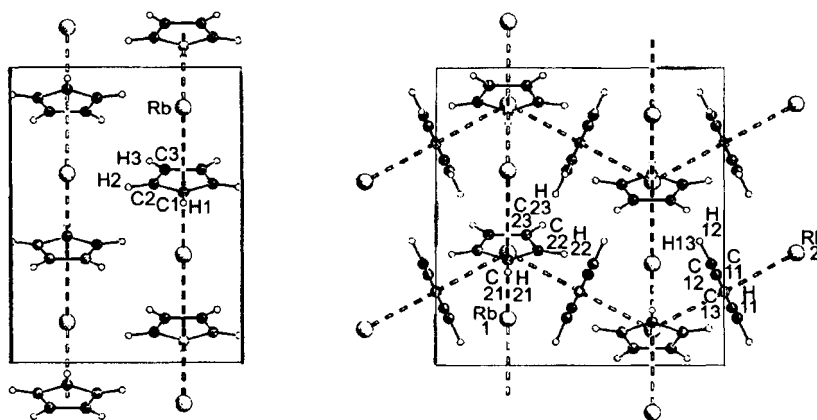
(Lit.-Stellen s. das Buch von David et al.).

Jede Auswahl an Pulverstrukturen muß subjektiv sein. Die letzte Abb. zeigt die Struktur von BeH_2 , von der viele Standardtexte noch behaupten, sie sei unbekannt.



Die Struktur von NaCD_3 wurde mit kombinierten Neutron/Synchrotron-Methoden bestimmt.

Das Pulverdiagramm von RbC_5H_5 konnte zuerst nicht indiziert werden, bis erkannt wurde, daß es aus zwei unabhängigen Polymorphen bestand; beide Strukturen konnten aus demselben Pulverdiagramm bestimmt werden und bestehen aus am Rb-Atom gewinkelten Ketten.



Die Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{SBr}_2$ wurde untersucht, von der man vermutete, es gäbe zwei Strukturen, ein Addukt $(\text{CH}_3)_2\text{S} \rightarrow \text{Br}_2$ und eine ionische Form $(\text{CH}_3)_2\text{SBr}^+\text{Br}^-$. Die erste Struktur konnte ohne Probleme bestimmt werden. Bei der zweiten metastabilen Form stellte es sich heraus, daß auch hier zwei Phasen nebeneinander lagen, nämlich $(\text{CH}_3)_2\text{SBr}_{2.5}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SBr}_4$, beide ionisch mit zusätzlichen Brommolekülen.

Es erscheinen regelmäßig Pulverstrukturen in der Literatur; ein neues Beispiel ist ein triklines Pharmazeutikum mit 44 Nicht-H-Atomen (Johnston et al., *Acta Cryst.* **E60** (2004) o1751). Man darf davon ausgehen, daß die Methode sehr wichtig bleiben wird.

Als letztes ein warnendes Beispiel; man geht immer davon aus, daß Einkristalle einer Probe für die ganze Probe typisch sind. Bei der Reaktion von Dirhodiumtetrakis(trifluoracetat) $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$ mit Bis(4'-pyridyl)-diphenylsilan konnte jedoch bewiesen werden, daß die Einkristalle das 2:1-Addukt, das gleichzeitig gebildete Pulver jedoch das 1:1-Addukt war (*Dalton* 4120 (2004)).

Neutronen-Pulverbeugung

Die Pulverbeugung mit Neutronen unterliegt ähnlichen Prinzipien wie die Röntgenpulverbeugung. Wegen der einfacheren Reflexform ist die Rietveld-Strukturverfeinerung sogar etwas leichter. Ansonsten gelten die gleichen Vor- und Nachteile wie bei der Neutronenbeugung mit Einkristallen (s.o.). Insbesondere werden bei Neutronenpulvermethoden perdeuterierte Verbindungen oft benötigt.