Untersuchung der Fehlordnungen in organischen Molekülkristallen



Researchers
C. Czech and L. Kalinowsky

Principal Investigator
Prof. Dr. Martin U. Schmidt

Project Term
2012 - 2017

Project Areas
Chemical Solid State and Surface Research

Clusters
LOEWE CSC Cluster Frankfurt

Institute
Fachgebiet Festkörperchemie

University
Goethe Universität Frankfurt am Main

Introduction

Als Standardverfahren zur Strukturbestimmung von Kristallen dient in erster Linie die Röntgenbeugung an Einkristallen oder kristallinen Pulvern. Die routinemäßige Auswertung von Röntgenbeugungsexperimenten an Kristallen liefert jedoch nur eine zeitlich und räumlich gemittelte Struktur des Festkörpers. So ergeben sich in der ermittelten Kristallstruktur manchmal neben vergleichsweise schlechten Gütekriterien auffällige Strukturmerkmale wie große, stark anisotrope Auslenkungsfaktoren oder problematische Atompositionen [1].

Diese Phänomene werden oft vernachlässigt und daher nur unvollständig ausgewertet. Deren Auftreten deutet jedoch auf das Vorhandensein von Kristallfehlordnungen (Besetzungs-, Orientierungs-, Stapelfehlordnung) hin. Im Falle einer Fehlordnung werden in der Regel überlagerte Strukturen erhalten, die zu einer chemisch unsinnigen Atomanordnung führen. Die Informationen über die Nahordnung sind dann nur unvollständig. Lokale Änderungen der Molekülpositionen und -orientierungen sind für die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Festkörpers allerdings von großer Bedeutung [1].

Einige Aminosäuren sowie viele organische Pigmente bilden Schichtstrukturen. Röntgen- und Elektronenbeugungsdaten zeigen bei diesen Verbindungen teils starke diffuse Streuung. Die genaue Struktur, die Stapelwahrscheinlichkeiten und die lokalen Anordnungen der Moleküle in den Kristallpackungen sind noch unbekannt.

JUSTUS-LIEBIG-UNIVERSITÄT GIESSEN
TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT
UNIKASSEL VERSITÄT
Philipps Universität Marburg

Methods

Im Rahmen des Projekts wird an Kristallen zweier Aminosäuren und eines organischen Pigments, welche diffuse Streuung zeigen, das mögliche Vorliegen von Fehlordnungen sowie deren Charakterisuerung untersucht. Ziel ist es, die tatsächliche Kristallstruktur zu bestimmen und die Ursache für das Auftreten von Fehlordnungen zu verstehen. Dazu wurden systematisch Modellstrukturen aller kombinatorisch möglichen Stapelvarianten innerhalb einer Stapelhöhe aufgestellt, anschließend Gitterenergieminimierungen mittels rechenzeitsparenden Kraftfeldverfahren (Programmpaket Materials Studio, Accelrys. 2008) [3] und, für eine höhere Genauigkeit, Gitterenergieminimierungen der energetisch günstigsten Modellstrukturen mittels dispersionskorrigierter Dichtefunktionaltheorie (DFT-d) [4] unter Verwendung von CASTEP [5] durchgeführt. Die erhaltenen energetischen Minima der Strukturmodelle liefern die Lokalstrukturen der untersuchten Festkörper. Diese Lokalstrukturen geben sowohl die bevorzugte lokale Anordnung als auch die Verzerrung der einzelnen Moleküle wieder, die aus den Positionen und Orientierungen der Nachbarmoleküle resultieren.

Outlook

In weiteren Untersuchungen sollen die Kristallstrukturen von zwei weiteren fehlgeordneten organischen Verbindungen mit ein- bzw. zweidimensionaler Fehlordnung berechnet werden. Die Verbindungen wurden bereits von Dr. T. Gorelik (Universität Mainz) mit Elektronenkristallographie untersucht, wobei starke diffuse Streuung festgestellt wurde. Die genaue Art der Fehlordnung muss jetzt durch Gitterenergieminimierungen aufgeklärt werden.

Reference

[1] W. Massa (2009), Kristallstrukturbestimmung, Vieweg + Teubner, Wiesbaden. https://doi.org/10.1007/978-3-8348-9593-6

[2] K. Wynne und J. Crystal (1984), Molecular Structure of Chloro(phthalocyaninato)gallium(III), Ga(Pc)Cl, and Chloro(phthalocyaninato)aluminum (III), Al(Pc)Cl, Inorganic Chemistry, 23: 4659-4663. https://doi.org/10.1021/ic00194a048

[3] Accelrys (2008), Materials Studio Release Notes. Accelrys Software Inc., San Diego, USA.

[4] S. J. Grimme (2006), Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, Comput. Chem., 27: 1787–1799. https://doi.org/10.1002/jcc.20495

[5] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson und M. C. Payne (2005), First principles methods using CASTEP. Z. Kristallogr., 220: 567–570. https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075

Last Update: 2022-07-07 17:31

JUSTUS-LIEBIG-UNIVERSITÄT GIESSEN
TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT
UNIKASSEL VERSITÄT
Philipps Universität Marburg