

Theoretische Grundlagen

2.1 Strukturinformation durch Röntgenbeugung

Die Röntgenstrukturanalyse als experimentelle Methode liefert, verglichen mit anderen Verfahren, umfassende, genaue und zuverlässige Strukturinformation über den Kristall und dessen Bausteine, die ihrerseits aus kleineren Einheiten, den Atomen, aufgebaut sind. Grundlage der Röntgenbeugung an Einkristallen ist die Beziehung zwischen dem Strukturfaktor $F(\mathbf{H})$ und der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ über eine Fouriertransformation

$$F(\mathbf{H}) = \sum_k f_k(\mathbf{H}) \exp(2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}_k) \quad (2.1)$$

↓ Fouriertransformation

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}) \quad (2.2)$$

Hierin ist $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ ein reziproker Gittervektor mit den Komponenten h, k, l (*röntgenographische Indices*) und den reziproken Gitterkonstanten $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$. Für den Atomformfaktor $f_k(\mathbf{H})$ werden normalerweise Atome mit kugelsymmetrischer Elektronenhülle angenommen. Zwischen der gemessenen Intensität $I(\mathbf{H})$ der gebeugten Strahlung und dem Strukturfaktor besteht folgende Beziehung

$$I(\mathbf{H}) \sim F(\mathbf{H}) \cdot F^*(\mathbf{H}) \quad (2.3)$$

Hierbei bezeichnet $F^*(\mathbf{H})$ die zu $F(\mathbf{H})$ konjugiert komplexe Größe. Bei der konventionellen Röntgenstrukturanalyse ist man an den geometrischen Positionen in Form der fraktionellen Koordinaten x_k, y_k, z_k aller k Atome in der Elementarzelle einer chemischen Verbindung interessiert. Aus den Gleichungen (2.1) und (2.2) erhält man den Zusammenhang zwischen diesen Koordinaten und dem Strukturfaktor bzw. der Elektronendichte.

$$F(\mathbf{H}) = \sum_k f_k(\mathbf{H}) \exp(2\pi i (h \cdot x_k + k \cdot y_k + l \cdot z_k)) \quad (2.4)$$

$$\text{bzw. } \rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i (h \cdot x_k + k \cdot y_k + l \cdot z_k)) \quad (2.5)$$

Nach einer ersten Strukturlösung mittels Patterson- oder direkten Methoden (siehe z. B. [28–30]) wird anschließend mit Hilfe eines Kleinste-Quadrate-Verfahrens das Strukturmodell möglichst gut an die gemessenen Strukturfaktoren angepaßt.

Der Hauptanteil der Elektronendichte ist kugelsymmetrisch in der Umgebung der Kernorte konzentriert. Will man neben der Bestimmung der Kernpositionen intra- und intermolekulare Bindungseffekte sowie freie Elektronenpaare (Lewis-Modell [31]) sichtbar machen, so ist dazu ein erheblicher experimenteller und theoretischer Aufwand erforderlich. Die erreichbare Genauigkeit in der Elektronendichtebestimmung wird besonders durch Meßfehler, das Phasenproblem, die begrenzte Meßbarkeit von Reflexen, aber auch durch unzureichende Modelle beeinflusst. In den folgenden Abschnitten sollen sowohl die theoretischen Grundlagen als auch die experimentellen Bedingungen der Ladungsdichtebestimmung näher erläutert werden.

2.2 Röntgenbeugung und Elektronendichte

Nach der kinetischen Streutheorie (erste Born-Näherung) [32] ist die Gesamtintensität (elastisch und inelastisch)

$$I_{\text{tot}} \sim \sum_m W_m \sum_n |F_{nm}|^2 \quad (2.6)$$

wobei für die Streuamplitude (Formfaktor) F_{nm} gilt

$$F_{nm} = \langle \Psi_n | \sum_j \exp(i\mathbf{H}\mathbf{r}_j) | \Psi_m \rangle \quad (2.7)$$

Hierin sind Ψ_n und Ψ_m Zustandsfunktionen für den Kristall, welche die Anfangszustände $|n\rangle$ und die Endzustände $|m\rangle$ repräsentieren. W_m ist die Wahrscheinlichkeit im Zustand $|m\rangle$ zu sein, d.h. ein Boltzmann-Faktor. Die Summation in Gleichung (2.7) wird über alle elektronischen Koordinaten ausgeführt. Um Gleichung (2.6) anwenden zu können, müssen weitere Vereinfachungen vorgenommen werden. So wird angenommen, daß es sich bei den angeregten Zuständen nur um Schwingungszustände handelt, d.h. das System wird im elektronischen Grundzustand (Φ_0) betrachtet. In diesem Fall ist der Formfaktor für den elastischen Zustand innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung [33]

$$F_{nm} = \langle \chi_m | F_0(\mathbf{H}, \mathbf{R}_0) | \chi_m \rangle \quad (2.8)$$

$$\text{wobei } F_0(\mathbf{H}, \mathbf{R}_0) = \langle \Phi_0 | \sum_j \exp(i\mathbf{H}\mathbf{r}_j) | \Phi_0 \rangle \quad (2.9)$$

$$= \int \rho_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \exp(i\mathbf{H}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.10)$$

Der letzte Ausdruck bezeichnet die Fouriertransformierte der Elektronendichte des Grundzustandes bei der Gleichgewichtskonfiguration \mathbf{R}_0 . Die Summe über alle Zustände (2.6) reduziert sich dabei auf eine Summe über Schwingungszustände. Diese thermische Mittelung über die Schwingungszustände kann mit Hilfe einer Faltungsnäherung angegeben werden.

Die Elektronendichte ist somit eine Überlagerung verschiedener Dichteeinheiten (*density units*) ρ_k , die starr der Bewegung der Kerne (k) folgen, mit denen sie verbunden sind

$$\rho_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) = \sum_k \rho_k(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{k0}) \quad (2.11)$$

Es kann gezeigt werden [34], daß bei einer unteren Temperaturgrenze ($h\nu > kT$, für alle Schwingungszustände) die elastische Streuintensität (I_{el}) reduziert wird auf die Intensität der Bragg-Streuung (I_0)

$$I_{el} \sim |F_0(\mathbf{H})|^2 = \left| \sum_k F_k(\mathbf{H}) \right|^2 = I_0 \quad (2.12)$$

mit

$$F_k(\mathbf{H}) = f_k(\mathbf{H}) \exp(2\pi i \mathbf{H} \mathbf{R}_{k0}) \exp\left(-\frac{1}{2} \mathbf{H}' \mathbf{U}_k \mathbf{H}\right) \quad (2.13)$$

$F_k(\mathbf{H})$ ist dabei die Fouriertransformierte der k -ten starren Dichteeinheit (Pseudoatom). Sie enthält den statischen Streufaktor (f_k) des Pseudoatoms, eine Phasenverschiebung die mit dem Abstand zum Ursprung verknüpft ist, sowie den Debye-Waller Temperaturfaktor, wobei \mathbf{U}_k der Tensor der mittleren Auslenkungen des Kerns k ist. $F_0(\mathbf{H})$ ist bekannt als der generalisierte Strukturfaktor und wird meist eingeführt als die Fouriertransformierte der thermisch verschmierten Elektronendichte. Das Äquivalent von Gleichung (2.13) im direkten Raum ist eine Faltung der statischen Pseudoatomdichte mit einer Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion $P(\mathbf{u})$, welche die Bewegung des k -ten Kerns im thermischen Gleichgewicht beschreibt:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_k \int \rho_k(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{k0} - \mathbf{u}_k) P(\mathbf{u}_k) d\mathbf{u}_k \quad (2.14)$$

$$P(\mathbf{u}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} (\det \mathbf{U})^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \mathbf{u}' \mathbf{U}^{-1} \mathbf{u}\right) \quad (2.15)$$

Der entsprechende anisotrope Temperaturfaktor ist die Fouriertransformierte von $P(\mathbf{u})$

$$T(\mathbf{H}) = \exp(-2\pi^2 \mathbf{H}' \mathbf{U} \mathbf{H}) \quad (2.16)$$

Meist wird der Temperaturfaktor in folgender Form geschrieben

$$T_k = \exp\left(-8\pi^2 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \langle u_k(t)^2 \rangle_t\right) \quad (2.17)$$

und man definiert einen Debye-Waller-Faktor B

$$B = 8\pi^2 \langle u_k(t)^2 \rangle_t \quad (2.18)$$

Die Schwingungen der Atome liegen im Frequenzbereich von 10^{12} bis 10^{14} Hz, d. h. man beobachtet das zeitliche und thermische Mittel des Strukturfaktors

$$\langle F_T(\mathbf{H}) \rangle_t = \sum_k f_k(\mathbf{H}) \exp(2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}_k) \langle \exp(2\pi i \mathbf{H} \mathbf{u}_k) \rangle_t \quad (2.19)$$

$$= \sum_k f_k(\mathbf{H}) T_k \exp(2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}_k) \quad (2.20)$$

Man betrachtet also das Streuexperiment als reine elastische Streuung der gemittelten Kristallstruktur. Die thermisch gemittelte Elektronendichte kann aus einer gegebenen Anzahl experimentell erhaltener Strukturformfaktoren durch eine Fouriersummiation berechnet werden

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} F_0(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}) \quad (2.21)$$

Somit kann also nur das thermische Mittel der Elektronendichte durch eine Fouriersummiation einer endlichen Anzahl von Termen erhalten werden. Alle verwendeten Terme unterliegen jedoch experimentellen Fehlern. Zusätzlich tritt das Problem der Phasenzuordnung auf.

2.3 Modellierung der Elektronendichte

Da die direkte Bestimmung der Elektronendichte aufgrund der oben angesprochenen Faktoren ernsthaften Einschränkungen unterliegt, sind andere Methoden entwickelt worden, die die Fourierberechnung umgehen. Diese beinhalten das sogenannte Modellieren der Elektronendichte im Sinne einer Parametrisierung von $\rho(\mathbf{r})$ im direkten Raum und Optimierung dieser Parameter durch Anpassung der durch das Modell vorhergesagten Strukturformfaktoren an die gemessenen mit Hilfe eines Kleinst-Quadrat-Verfahrens. Im folgenden sollen einige Überlegungen zusammengefasst werden, die grundlegend für die Modellierung der Elektronendichte sind.

2.3.1 Die atomare Elektronendichte

Bei Verwendung von Slaterdeterminanten als atomare Wellenfunktionen mit orthogonalen Spinorbitalen (Φ_i), lässt sich die Elektronendichte wie folgt darstellen

$$\rho = \sum_i n_i |\Phi_i|^2 \quad (2.22)$$

Die n_i 's sind Besetzungszahlen der Orbitale (1 oder 2). Ein Orbital setzt sich zusammen aus einem radialen und einem winkelabhängigen Teil.

$$\Phi_i = \Phi_{nlm} = \mathcal{R}_{nl} y_{lm} \quad (2.23)$$

Der radiale Teil wird durch Basisfunktionen O_{lj} beschrieben.

$$\mathcal{R}_{nl} = \sum_j C_{nlj} O_{lj} \quad (2.24)$$

Die Beschreibung des winkelabhängigen Teils erfolgt durch Kugelflächenfunktionen y_{lm} . Somit ergibt sich

$$\Phi_{nlm} = \left[\sum_j C_{nlj} O_{lj} \right] y_{lm} \quad (2.25)$$

Die entsprechende Orbitaldichte lautet

$$\rho_{nlm} = \left[\sum_{j,k} D_{njk} O_{lj} O_{lk} \right] y_{lm} y_{lm} = R_{nl} y_{lm} y_{lm} \quad (2.26)$$

Die Kugelflächenfunktionen bilden eine vollständige Basis, daher kann ihr Produkt auch als Expansion über Kugelflächenfunktionen beschrieben werden:

$$y_{lm} y_{lm} = \sum_{L,M} C_{LLMm} y_{LM} \quad (2.27)$$

mit den Clebsch-Gordon-Koeffizienten C_{LLMm} [35]. Unter Verwendung dieser Beziehung kann Gleichung (2.22) in Bezug auf l und m umgestellt werden, so daß für die gesamte atomare Elektronendichte folgt

$$\rho = \sum_l R_l \sum_m P_{lm} y_{lm} \quad (2.28)$$

Daraus folgt die Äquivalenz der Darstellung der atomaren Elektronendichte als Orbitalprodukte bzw. als Expansion über Kugelflächenfunktionen (Multipolexpansion). Der entsprechende Formfaktor ergibt sich zu [36]

$$f(\mathbf{H}) = \sum_l \langle J(H)_l \rangle \sum_m P_{lm} y_{lm} \left(\frac{\mathbf{H}}{H} \right) \quad (2.29)$$

Hierin ist $\langle J(H)_l \rangle$ die Fourier-Bessel-Transformierte l -ter Ordnung von R_l

$$\langle J(H)_l \rangle = 4\pi i^l \int j_l(2\pi Hr) R_l(r) r^2 dr \quad (2.30)$$

wobei j_l die sphärische Besselfunktion l -ter Ordnung ist. Geschlossene Ausdrücke für die Evaluierung von $\langle J(H)_l \rangle$ werden in [37] angegeben.

2.3.2 Konventioneller Formalismus

Die Funktion nullter Ordnung ($l = 0$) in Gleichung (2.29) ist der konventionelle Streufaktor. Dieser entspricht der kugelförmig angenommenen isolierten atomaren Elektronendichte. Der gesamte Streufaktor ist die nach Besetzung gewichtete Summe der Fourier-Bessel-Transformierten der verschiedenen Orbitalprodukte. Für ein Kohlenstoffatom ergibt sich beispielsweise

$$f(\mathbf{H}) = 2\langle J(H)_0 \rangle_{1s} + 2\langle J(H)_0 \rangle_{2s} + 4\langle J(H)_0 \rangle_{2p} \quad (2.31)$$

Das konventionelle Modell berücksichtigt die statische Deformation nicht, also keine Effekte, die durch chemische Bindung hervorgerufen werden. Als Konsequenz ergibt sich bei einer Kleinst-Quadrate-Verfeinerung, basierend auf diesem Modell, eine statistische Verfälschung (*bias*) in den Variablen. Fehler in Positionierungsparametern, oft als „*aspericity shifts*“ bezeichnet, zeigen sich z.B. in deutlich kürzeren Bindungslängen, besonders für H-Atome

im Vergleich zu Daten, die durch Neutronenbeugung bestimmt wurden. Noch kritischer müssen die thermischen Parameter betrachtet werden, da anisotrope Verschiebungen Deformationen der Elektronendichte verdecken können. Eine der einfachsten Methoden diese Unzulänglichkeiten des Modells der isolierten Atome zu umgehen, ist die sogenannte „*high-order*-Verfeinerung“ [38]. In atomaren Bereichen in denen die Elektronendichte kaum von Bindungseffekten berührt ist, ist das konventionelle Modell der isolierten kugelförmigen Atome eine gute Näherung. Die durch die Valenzelektronen verursachte diffuse Elektronendichte oder Bindungsdichte liefert nennenswerte Beiträge nur bei hohen Bragg-Winkeln. Aus diesem Grund ergibt eine Verfeinerung unter Betonung der „*high-order*“-Daten, atomare Parameter die weniger beeinflusst sind durch die Unzulänglichkeiten des Modells kugelförmiger isolierter Atome. Der Erfolg dieser Methode hängt allerdings von der Wahl einer geeigneten Grenze¹ zwischen „*low-order*“- und „*high-order*“-Bereich ab (siehe Abschnitt 2.4.3).

Die Genauigkeit der Parameter kann bedeutend gesteigert werden, nicht nur durch Abtrennung der Streuung der Valenzdeformationsdichte, sondern auch durch Berücksichtigung dieser Deformationen in den atomaren Streufaktoren selbst. Daher wurde ein erweiterter Formalismus entwickelt, der die Unzulänglichkeiten der konventionellen Betrachtung zumindest teilweise aufhebt. Dieser auf sphärischen atomaren Elektronendichten beruhende Multipolformalismus soll im folgenden besprochen werden.

2.3.3 Multipolformalismus

Um Ladungsdichterverschiebungen aufgrund chemischer Bindungseffekte besser modellieren zu können, sind verschiedene Methoden entwickelt und angewendet worden [39, 40]. Eine der erfolgreichsten Verfeinerungsmethoden ist die Multipolexpansion der Elektronendichte. Dieser Formalismus, basierend auf den Ideen von Stewart [41–43], wurde von Hansen & Coppens [44] zu dem hier betrachteten Modell weiterentwickelt. Die sphärisch angenommene Elektronendichte wird dabei in drei Komponenten aufgeteilt

$$\rho_{\text{atom}}(\mathbf{r}) = P_c \rho_c(r) + P_v \kappa^3 \rho_v(\kappa r) + \rho_d(\kappa' \mathbf{r}) \quad (2.32)$$

Hierin bedeuten ρ_c die sphärische Dichte der kernnahen Elektronen (*core*) und ρ_v die Valenzelektronendichte. Diese werden aus atomaren Hartree-Fock-Wellenfunktionen berechnet [45] und sind auf ein Elektron normiert. ρ_d beschreibt die Deformation im Valenzbereich und setzt sich folgendermaßen zusammen

$$\rho_d(\kappa' \mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \kappa_l'^3 R_l(\kappa_l' r) \sum_{m=-l}^l P_{lm} y_{lm} \left(\frac{\mathbf{r}}{r} \right) \quad (2.33)$$

Dieser Term entspricht formal Gleichung (2.28). Jeder aus einem Radial- und Winkelanteil bestehende Term in Gleichung (2.33) wird Multipol genannt. Daher stammt der Name Multipolformalismus oder Multipolentwicklung. Die Multipole werden folgendermaßen bezeichnet

¹in der Literatur oft als *cut-off value* bezeichnet

$$\begin{array}{ll}
l = 0 & \text{Monopol} \\
l = 1 & \text{Dipol} \\
l = 2 & \text{Quadrupol}
\end{array}
\quad
\begin{array}{ll}
l = 3 & \text{Oktupol} \\
l = 4 & \text{Hexadekapol}
\end{array}$$

In Gleichung (2.33) sind die y_{lm} normierte Kugelflächenfunktionen, für die gilt

$$\int |y_{lm}|^2 d\tau = 1 \quad \text{für } l = 0 \quad (2.34)$$

$$\int |y_{lm}|^2 d\tau = 2 \quad \text{für } l > 0 \quad (2.35)$$

Diese Kugelflächenfunktionen sind von folgender Form

$$y_{lm}(\vartheta, \phi) = N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \vartheta) \begin{cases} \cos(m\phi) & m \geq 0 \\ \sin(m\phi) & m < 0 \end{cases} \quad (2.36)$$

wobei die $P_l^{|m|}$ zugeordnete Legendre-Polynome sind.

Die Valenzelektronendichte des isolierten Atoms und die Radialfunktion R_l (Gl. 2.32, 2.33) sind von den Anpassungsparametern κ und κ' abhängig. Diese Parameter beschreiben die radiale Expansion bzw. Kontraktion der Valenzschale. Als Radialfunktionen werden einfache Slaterfunktionen verwendet

$$R_l(\kappa' r) = \kappa_l'^3 \frac{(\zeta_l^{n_l+3})}{(n_l+2)!} (\kappa_l' r)^{n_l} \exp(-\kappa_l' \zeta_l r) \quad (2.37)$$

wobei $n_l \geq l$ gelten muß, entsprechend der Poisson-Gleichung [40]. Die Werte für die Exponentialfaktoren ζ_l sind abgeleitet aus *single-zeta* Wellenfunktionen. Die Zahl der Valenzelektronen beträgt $P_v + P_{00}$. Neben den konventionellen Parametern finden die Variablen P_v, P_{lm}, κ und κ' Eingang in eine Kleinste-Quadrate-Prozedur. Die Größen κ und κ' werden radiale Expansionsparameter (*screening*-Parameter) genannt, da sie die Kontraktion ($\kappa > 1$) oder Expansion ($\kappa < 1$) der Valenzschale bestimmen. Dabei wird die Winkelabhängigkeit der Valenzelektronendichte in einem lokalen Rahmen mit dem Atomort als Zentrum beschrieben. Dies hat den Vorteil, daß die Anzahl der zu verfeinernden Variablen beträchtlich reduziert werden kann, bei Verwendung eines lokalen Koordinatensystems, welches die lokale Symmetrie, die in Übereinstimmung mit der Bindungssituation und der Hybridisierung stehen muß, verwendet. Für die Kugelflächenfunktionen gelten Symmetrieeinschränkungen, die in [46] angegeben sind. Chemisch äquivalente Atome können bei Verwendung bestimmter Einschränkungen die selbe Deformationsdichte bekommen.

Der entsprechende Streufaktor gemäß diesem Formalismus lautet

$$f(\mathbf{H}) = P_c f_c(H) + P_v f_v \left(\frac{H}{\kappa} \right) + \sum_l^{l_{\max}} \left\langle J \left(\frac{H}{\kappa'} \right)_l \right\rangle \sum_{m=-l}^l P_{lm} y_{lm} \left(\frac{\mathbf{H}}{H} \right) \quad (2.38)$$

Die Streufaktoren f_c für die Kern- bzw. Valenzelektronendichte f_v , können aus atomaren Hartree-Fock Wellenfunktionen [45] berechnet werden, expandiert als Slater-Funktionen

$$O_l = [(2^{n_l})!]^{-\frac{1}{2}} (2\zeta_l)^{n_l+\frac{1}{2}} r^{n_l} \exp(-\zeta_l r) \quad (2.39)$$

Im Multipolmodell können bei Bedarf alle Parameter gegen alle beobachteten Struktur­faktoren verfeinert werden. Eine Aufteilung des Datensatzes, wie es bei der Technik der *high-order*-Verfeinerung nötig ist, entfällt. Die Elektronendichte wird vollständig modelliert, d. h. dieser Formalismus berücksichtigt insbesondere Effekte die durch chemische Bindung verursacht werden. Zudem werden die Phasen besser abgeschätzt. Setzt man $\kappa, \kappa' = 1$ und $P_{lm} = 0$ so ist der Formalismus identisch mit dem sogenannten *independent atom model* (IAM) oder sphärischen Atommodell, wie es in der konventionellen Strukturlösung Anwendung findet.

2.4 Fouriermethoden und Differenzdichten

Um die erhaltene Elektronendichte in für den Chemiker verwertbare Information umzusetzen, sind verschiedene Verfahren entwickelt worden. Eines davon beruht auf der Bestimmung von sogenannten Differenzdichten, um qualitative Bilder von Bindungseffekten und freien Elektronenpaaren zu erhalten. Wie in anderen Bereichen der Optik liegen der Bildgewinnung Fouriermethoden zugrunde.

2.4.1 Gesamtelektronendichte

Die Elektronendichte in der kristallographischen Elementarzelle wird durch inverse Fourier­transformation des Struktur­faktors $F(\mathbf{H})$ erhalten

$$\rho(\mathbf{r}) = \int F(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i \mathbf{H}\mathbf{r}) d\mathbf{H} \quad (2.40)$$

Da der Struktur­faktor $F(\mathbf{H})$ nur an diskreten reziproken Gitterpunkten \mathbf{H} definiert ist, kann das Integral in Gleichung (2.40) durch eine Summation ersetzt werden. Somit wird aus (2.40)

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} F(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i \mathbf{H}\mathbf{r}) \quad (2.41)$$

Der Struktur­faktor ist eine komplexe Größe und setzt sich wie folgt zusammen

$$F(\mathbf{H}) = |F(\mathbf{H})| \exp(i\phi(\mathbf{H})) \equiv A(\mathbf{H}) + iB(\mathbf{H}) \quad (2.42)$$

In (2.42) ist $\phi(\mathbf{H})$ die Phase des Struktur­faktors. Zum Phasenproblem siehe Abschnitt 2.8. Die realen und imaginären Anteile des Struktur­faktors sind wie folgt definiert

$$A(\mathbf{H}) = \sum_k f_k(\mathbf{H}) \cos 2\pi(\mathbf{H}\mathbf{R}_k) \quad (2.43)$$

$$B(\mathbf{H}) = \sum_k f_k(\mathbf{H}) \sin 2\pi(\mathbf{H}\mathbf{R}_k) \quad (2.44)$$

Hierbei bezeichnen $f_k(\mathbf{H})$ die atomaren Streubeiträge und die Summation läuft über alle Kerne k mit der Kernkonfiguration \mathbf{R}_k . Je genauer die Phasen bestimmt sind und je höher die erreichte experimentelle Auflösung ist, desto mehr erhöht sich die Qualität und Auflösung des erhaltenen Bildes.

2.4.2 Restelektronendichte

Um Aussagen bezüglich eines erhaltenen Modells zu bekommen bzw. um einen bestimmten Referenzzustand beurteilen zu können, werden sogenannte Differenzdichten $\delta\rho(\mathbf{r})$ gebildet. Man bedient sich der Differenz zwischen gemessenen (*observed*) und berechneten (*calculated*) Strukturfaktoren, wobei auf eine geeignete Skalierung mittels eines Skalenfaktors K geachtet werden muß. Somit erhält man die Differenz

$$\Delta F(\mathbf{H}) = \frac{F_{\text{obs}}(\mathbf{H})}{K} - F_{\text{calc}}(\mathbf{H}) \quad (2.45)$$

Die entsprechende Differenzdichte erhält man wie oben beschrieben durch Fouriersummati-
on. Wird für $F_{\text{calc}}(\mathbf{H})$ das aus dem Kleinste-Quadrate-Verfahren erhaltene Modell eingesetzt und werden die erhaltenen Phasen den beobachteten Strukturfaktoren zugeordnet, so erhält man die im folgenden definierte Restelektronendichte (*residual density*)

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{obs}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{calc}}(\mathbf{r}) \quad (2.46)$$

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} (|F_{\text{obs}}(\mathbf{H})| - |F_{\text{calc}}(\mathbf{H})|) \exp(i\phi_{\text{calc}}) \exp(-2\pi i\mathbf{H}\mathbf{r}) \quad (2.47)$$

Die Restelektronendichte ist eine in der Strukturlösung universell eingesetzte Größe. Die Eigenschaften dieser Größe geben zudem Hinweise auf die Unzulänglichkeiten bei der Anpassung eines bestimmten Modells mittels des Kleinste-Quadrate-Verfahrens an die beobachteten Strukturfaktoren. Daher wird die Restelektronendichte im Zusammenhang mit der Elektronendichtebestimmung auch zur Modellbeurteilung (Abschnitt 2.9) herangezogen.

2.4.3 Deformationselektronendichte

Als Deformationselektronendichte, kurz Deformationsdichte, bezeichnet man die Differenz zwischen der Gesamtelektronendichte und der Dichte eines bestimmten Referenzzustandes. Die Definition des Referenzzustandes kann auf verschiedene Arten geschehen. Zum einen kann dieser aus experimentellen Daten gebildet werden, zum anderen kann ein hypothetisches Modell herangezogen werden. Im letzteren Fall sind Probleme mit thermischen und Positionsparametern in diesem Zustand ausgeschlossen. Die Deformationsdichte wird vergleichbar der Restelektronendichte mittels Fouriersummutation gewonnen, wobei für $F_{\text{calc}}(\mathbf{H})$ nun die Parameter des Referenzzustandes verwendet werden.

Da die Röntgenstrahlen von den Elektronen gebeugt werden, ist die Bestimmung der Kernpositionen grundsätzlich mit einem Fehler behaftet. Besonders deutlich wird dieser Effekt bei der Bestimmung der Positionen von Wasserstoffatomen. CH-, NH- und OH-Bindungslängen sind z. B. in Röntgenstrukturanalysen oft um 0.1 bis 0.2 Å kleiner als in vergleichbaren Neutronenbeugungsexperimenten oder aus spektroskopischen Untersuchungen [47]. Für Nichtwasserstoffatome sind die Unterschiede zwar geringer, doch sind Verschiebungen bis zu 0.01 Å nicht ungewöhnlich. Da Neutronen an den Kernen gebeugt werden, erhält man, vor allem für Wasserstoffatome, genauere Kernpositionen. Diese können zusammen mit den thermischen Parametern in $F_{\text{calc}}(\mathbf{H})$ aus Gleichung (2.47) eingesetzt werden. Die so berechnete Differenzdichte wird auch als X-N-Methode [48, 49] bezeichnet. Das Hauptproblem dieses

Verfahrens besteht in der Kalibrierung der beiden unterschiedlichen experimentellen Methoden und der möglichen Addition systematischer Fehler aus beiden Methoden. Ein weiteres Problem besteht in der Erfordernis größerer Einkristalle für das Neutronenbeugungsexperiment, was in sehr vielen Fällen nicht erfüllt werden kann.

Die X-X-Methode [38] umgeht diese Probleme da sie nur einen Datensatz benötigt, ist jedoch limitierter in der genauen Bestimmung der Kernpositionen. Da die Valenzelektronen hauptsächlich Streubeiträge bei geringerer Auflösung liefern (*low-order region*), führt eine Verfeinerung von Daten ausschließlich hoher Auflösung zu Kernpositionen, die geringer von Bindungseffekten beeinflusst sind. Für dieses auch *high-order-Verfeinerung* genannte Verfahren werden in Gleichung (2.47) für $F_{\text{calc}}(\mathbf{H})$ Strukturfaktoren ab einer bestimmten Auflösungsgrenze verwendet. Die üblicherweise verwendete Grenze von $\sin \theta/\lambda = 0.6 - 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ stammt aus der Betrachtung der Strukturfaktoren sphärischer Atome. Allerdings kann durch Bindungsbildung der Streubeitrag, welcher Bindungseffekten zugeordnet werden muß, bei erheblich höheren Bragg-Winkeln vorhanden sein. Eine angemessene Berücksichtigung des Einflusses freier Elektronenpaare erfordert eventuell die Verwendung von Daten erst ab $\sin \theta/\lambda > 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ [50, 51]. Ein Hauptproblem dieses Verfahrens ist die genaue Bestimmung einer ausreichenden Zahl von Strukturfaktoren hoher Auflösung.

Ein häufig benutzter Referenzzustand ist die Elektronendichte des sogenannten *Promoleküls*. Hierbei handelt es sich um eine Überlagerung ungebundener sphärischer Atome in ihrem Grundzustand und den Kernpositionen \mathbf{R}_k . Die Referenzdichte $\rho_{\text{pro}}(\mathbf{r})$ entspricht also einem hypothetischen Molekül vor der Bindungsbildung. Die mit dieser Referenzdichte gebildete Differenzelektronendichte wird meist als *Standarddeformationsdichte* bezeichnet.

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_{\text{pro}}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \sum_{\substack{\text{alle} \\ \text{Atome}}} \rho(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) \quad (2.48)$$

Die Anwesenheit von Maxima in experimentellen Deformationsdichten ist ein Hinweis auf kovalente Bindungen bzw. Regionen freier Elektronenpaare. Aus der Abwesenheit solcher Ladungsanhäufungen kann jedoch nicht der umgekehrte Schluß gezogen werden, da bei der Bildung des Promoleküls eventuell Atome mit mehr als halb gefüllten Schalen gebildet und dann von der Gesamtdichte abgezogen werden [52].

Werden experimentelle Strukturfaktoren zur Berechnung der Differenzdichte herangezogen, so erhält man eine sogenannte *dynamische Deformationsdichte*, da die verwendeten Strukturfaktoren thermische Effekte beinhalten, was zu einer thermisch verschmierten Dichte führt. Die dynamische Deformationsdichte ist wie folgt definiert

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{mul}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{pro}}(\mathbf{r}) \quad (2.49)$$

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} (|F_{\text{mul}}(\mathbf{H})| \exp(i\phi_{\text{mul}}) - |F_{\text{pro}}(\mathbf{H})| \exp(i\phi_{\text{pro}})) \exp(-2\pi i\mathbf{H}\mathbf{r}) \quad (2.50)$$

In obigen Ausdrücken sind $F_{\text{mul}}(\mathbf{H})$ und ϕ_{mul} die Strukturfaktoren und Phasen aus dem Multipolmodell.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der direkten Auftragung der Modellelektronendichte unter Umgehung der Fouriersummation. Voraussetzung für dieses Verfahren ist die zuverlässige Trennung (Entfaltung) thermischer Effekte von Effekten die durch chemische

Bindung hervorgerufen werden. Die erhaltene Differenzdichte wird deshalb auch als *statische Deformationsdichte* bezeichnet. Wird als Modellelektronendichte diejenige aus einer Multipolverfeinerung verwendet, so ist die statische Deformationsdichte wie folgt definiert

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_k \left[P_{k,c}\rho_c(r) + P_{k,v}\kappa^3\rho_v(\kappa_k r) + \sum_{l=0}^{l_{\max}} \kappa_{k,l}^3 R_{k,l}(\kappa'_{k,l} r) \sum_{m=-l}^l P_{k,lm} y_{lm}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) \right] - \sum_k \rho(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) \quad (2.51)$$

In der vorliegenden Arbeit werden hauptsächlich die oben definierten statischen Deformationselektronendichten betrachtet. Beispiele der verschiedenen Differenzelektronendichten finden sich in [53].

2.5 Theoretische Rechnungen

Grundlage für die theoretische Berechnung von Moleküleigenschaften ist die zeitunabhängige stationäre Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.52)$$

Hierin ist \hat{H} der für das System gültige Hamilton-Operator. Da es sich hierbei um eine Eigenwertgleichung handelt, erhält man als Lösung dieser Gleichung Eigenfunktionen Ψ und dazugehörige Eigenwerte E . Zwar bestimmt die auftretende Wellenfunktion Ψ alle Eigenschaften eines Quantensystems, jedoch ist sie keine Observable im Vergleich zu der experimentell zugänglichen Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$. Zudem treten bei der Interpretation zwei massive Probleme auf. Zum einen handelt es sich um eine komplexe Größe, zum anderen ist Ψ keine Funktion des realen dreidimensionalen Raumes, sondern eine multidimensionale Funktion. Das erste Problem kann durch Multiplikation der Wellenfunktion mit ihrem komplexen Analogon gelöst werden.

$$P = |\Psi|^2 = \Psi^*\Psi \quad (2.53)$$

Diese auf Born zurückgehende Interpretation, wonach das reelle Betragsquadrat der Wellenfunktion $|\Psi|^2$ einer Wahrscheinlichkeit P entspricht, war durch die klassische Wellentheorie inspiriert, bei der die Intensität proportional zum Quadrat der Amplitude ist.

Zur Beschreibung eines jeden Elektrons sind insgesamt vier Koordinaten nötig, darunter drei räumliche Koordinaten $\mathbf{r}_k = (x_k, y_k, z_k)$ für das Elektron k und aufgrund des Spins eine Spinkoordinate $\sigma_k = (\alpha \text{ oder } \beta)$. Für ein Gesamtsystem mit N Elektronen ergeben sich somit $4N$ Koordinaten $\mathbf{q}_k = (x_k, y_k, z_k, \sigma_k)$. Die resultierende multidimensionale Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{Q})$ (mit $\mathbf{Q} = (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$) kann nun über alle räumlichen Koordinaten der Elektronen, mit Ausnahme eines Elektrons, integriert werden. Die anschließende Summation über die Spinkoordinaten ergibt eine sogenannte Wahrscheinlichkeitsdichte $P(\mathbf{r})$

$$P(\mathbf{r}) = \sum_{\text{Spins}} \left[\int d\tau_2 \int d\tau_3 \dots \int \Psi^*(\mathbf{Q})\Psi(\mathbf{Q})d\tau_N \right] d\tau_1 \quad \text{mit} \quad d\tau_k = dx_k dy_k dz_k \quad (2.54)$$

Diese auch Einelektronendichte genannte Größe gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der Elektron 1 im Volumenelement $d\tau_1$ unabhängig von den aktuellen Positionen und Spins der anderen Elektronen zu finden ist. Die Integration von $P(\mathbf{r})$ über den gesamten Raum muß daher 1 ergeben, weil ja das Elektron irgendwo im Raum anzutreffen sein muß. Die Wahrscheinlichkeit irgendeines der N Elektronen in $d\tau_1$ zu finden ergibt sich somit zu

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \sum_{\text{Spins}} \left[\int d\tau_2 \int d\tau_3 \dots \int \Psi^*(\mathbf{Q})\Psi(\mathbf{Q})d\tau_N \right] \quad (2.55)$$

Durch Vereinfachung von Gleichung (2.55) resultiert die Gesamtelektronendichte $\rho(\mathbf{r})$

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{Q})\Psi(\mathbf{Q})d\tau' \quad (2.56)$$

In Gleichung (2.56) bedeutet $\int d\tau'$ die Integration über die Spinkoordinaten aller Elektronen und über die räumlichen Koordinaten aller Elektronen, mit Ausnahme von einem Elektron.

Die Berechnung von Eigenwerten und Eigenfunktionen des zugehörigen Hamiltonoperators von Mehrelektronensystemen ist in geschlossener Form nicht möglich. Daher sind für die praktische Durchführung von *ab initio*-Rechnungen verschiedene Näherungsverfahren entwickelt worden die detailliert in der Literatur beschrieben sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Rechnungen mit dem GAUSSIAN-Programmpaket [54, 55] nach dem Hartree-Fock-(HF) [56], Dichtefunktional- (DFT) [7–9] und Møller-Plesset-Verfahren (MPn) [9, 56] durchgeführt. Die topologische Analyse der Elektronendichte aus den so erhaltenen Wellenfunktionen wurde mit dem Programmpaket AIMPAC [57, 58] durchgeführt.

2.6 Topologische Analyse der Elektronendichte

Ausgehend von der Ladungsdichteverteilung hat Bader einen neuen Ansatz vorgestellt, submolekulare und atomare Eigenschaften eines Systems zu beschreiben [10]. Obwohl ursprünglich für theoretisch erhaltene Dichten entworfen, erlaubt die Methode grundsätzlich auch die Analyse experimenteller Ladungsdichten. Die herausragende Eigenschaft der Topologie der Elektronendichte ist durch den Verlauf des Gradientenvektorfeldes und das Auftreten von sogenannten kritischen Punkten (*critical points*) gegeben. Dies soll in den folgenden Abschnitten näher betrachtet werden.

2.6.1 Gradientenvektorfeld

Für ein besseres Verständnis des Sachverhalts wurde exemplarisch das Gradientenvektorfeld der Ameisensäure aus theoretischen Daten berechnet (HF/6-311++G(d,p)). Dieses wird zusammen mit Isokonturlinien der Elektronendichte in Abbildung 2.1 dargestellt [59–64].

Betrachten wir zuerst einige grundlegende Eigenschaften der Elektronendichte. Eine Isokonturlinie entspricht immer einem konstanten Wert. Dabei nimmt die Elektronendichte von außen nach innen zu. An den Kernorten erhöht sich die Zahl dieser Linien und zugleich

nimmt deren Abstand zueinander ab. Dementsprechend bilden also die Kernorte die Maxima der Elektronendichte. Zwischen den Kernorten und weiter entfernt davon findet man erheblich weniger Dichte.

Der Gradientenvektor der Ladungsdichte in einem kartesischen Koordinatensystem mit den Basisvektoren \mathbf{i} , \mathbf{j} und \mathbf{k} ist definiert als

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = \mathbf{i}\frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial z} \quad (2.57)$$

Solche Gradientenvektoren sind immer orthogonal zu der entsprechenden konstanten skalaren Größe, wie hier der Elektronendichte. Die Gesamtheit aller Gradientenvektoren wird als Gradientenvektorfeld bezeichnet. Ein Gradientenvektor hat immer eine Richtung. Er kommt, für ein isoliertes Molekül, im allgemeinen aus dem Unendlichen und endet an einem bestimmten Punkt. Wie aus Abbildung 2.1 ersichtlich ist, gibt es unterschiedliche Vektoren. Die meisten enden an den Kernorten. Diese werden deshalb auch nukleare Attraktoren (*nuclear attractors*, NA) genannt. Es gibt jedoch auch Vektoren, die an Punkten welche sich zwischen zwei Kernorten befinden (in der Abbildung durch schwarze Quadrate gekenn-

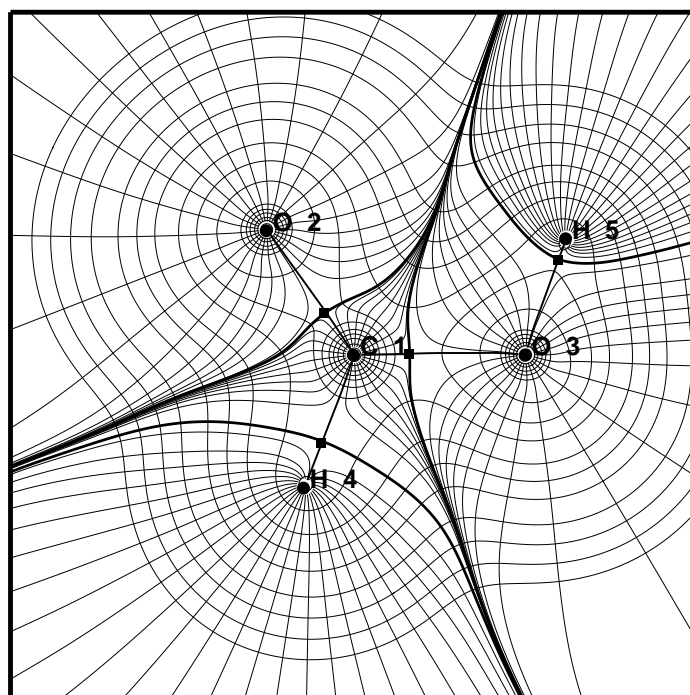


Abbildung 2.1 Gradientenvektorfeld und Isokonturlinien der Elektronendichte in Ameisensäure. Konturlinien in atomaren Einheiten: $0.1 \cdot 10^n$, $0.2 \cdot 10^n$, $0.4 \cdot 10^n$, $0.8 \cdot 10^n$, $n = -2, -1, 0, 1, 2, 3$. Die schwarzen Quadrate bezeichnen die bindungskritischen Punkte (BCP). Fett gezeichnete Gradientenvektoren zwischen zwei Atompositionen bezeichnen die *atomic interaction lines* (AIL), während jene fett gezeichneten Gradientenvektoren, die nicht an den Atomorten enden aber durch die bindungskritischen Punkte gehen, die Grenzen der interatomaren Oberflächen (*interatomic surfaces*, IAS) darstellen.

zeichnet) enden. Diese besonderen Punkte werden bindungskritische Punkte (*bond critical points*, BCP) genannt. Auch bei den nuklearen Attraktoren handelt es sich um kritische Punkte welche zusammen mit den BCPs im folgenden Abschnitt noch näher klassifiziert werden. Die Gradientenvektoren, die an bindungskritischen Punkten enden, bilden die Grenze zwischen zwei Atomen. Diese Grenze wird interatomare Oberfläche (*interatomic surface*, IAS) genannt. Zudem gibt es weitere Gradientenvektoren die von einem bindungskritischen Punkt zu einem Kernort führen. Somit verbinden zwei sogenannte *atomic interaction lines* (AIL) zwei Kerne miteinander. Befindet sich das Molekül im energetischen Gleichgewichtszustand, so wird diese auch Bindungspfad (*bond path*) genannt [65]. Auf diese Besonderheit hat u. a. Popelier hingewiesen [66]. Die Gesamtheit aller Bindungspfade wird wiederum als Molekülgraph (*molecular graph*) bezeichnet.

2.6.2 Kritische Punkte der Elektronendichte

Kritische Punkte sind, wie oben erwähnt, solche Punkte im Raum an denen der Gradient der Elektronendichte verschwindet

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.58)$$

Zur Klassifizierung der kritischen Punkte muß die zweite Ableitung der Ladungsdichte herangezogen werden, die aus der Hesse-Matrix $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ berechenbar ist.

Die Hesse-Matrix $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ ist definiert als die Matrix der gemischten zweiten Ortsableitungen der Ladungsdichte, also

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (2.59)$$

Diagonalisierung dieser Matrix und Evaluierung am Ort des kritischen Punktes \mathbf{r}_c ergibt

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z'^2} \end{pmatrix}_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}_c} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (2.60)$$

Der Rang ω der Matrix Λ am kritischen Punkt ist gleich der Zahl der von Null verschiedenen Eigenwerte λ , die Signatur σ ist die algebraische Summe der Vorzeichen der Eigenwerte. Demnach gibt es vier mögliche Arten von kritischen Punkten in einer dreidimensionalen Skalarfunktion oder -verteilung, wie sie die Elektronendichte darstellt, die durch das Zahlenpaar (ω, σ) klassifiziert werden.

- $(3,-3)$ *peaks*: alle Krümmungen sind negativ und ρ ist ein lokales Maximum bei \mathbf{r}_c . Solche $(3,-3)$ kritischen Punkte findet man an den Kernorten.
- $(3,-1)$ Pässe oder Sattelpunkte: zwei Krümmungen sind negativ und am Punkt \mathbf{r}_c ist ρ ein Maximum in der Ebene, die durch die Achsen für diese zwei Krümmungen definiert

ist; ρ ist ein Minimum am Punkt \mathbf{r}_c entlang der dritten Achse, die senkrecht zu dieser Ebene steht. Solche (3,-1) kritischen Punkte findet man zwischen zwei Atomen wenn eine chemische Bindung vorhanden ist.

- (3,+1) zwei Krümmungen sind positiv und am Punkt \mathbf{r}_c ist ρ ein Minimum in der Ebene, die durch die Achsen für diese zwei Krümmungen definiert ist; ρ ist ein Maximum am Punkt \mathbf{r}_c entlang der dritten Achse die senkrecht zu dieser Ebene steht. Solche (3,+1) kritischen Punkte findet man im Zentrum eines gebunden Ringsystems.
- (3,+3) alle Krümmungen sind positiv und ρ ist ein lokales Minimum am Punkt \mathbf{r}_c . Solche (3,+3) kritischen Punkte findet man im Inneren von Käfigstrukturen.

Name	Akronym	λ_1	λ_2	λ_3	(ω, σ)
kritischer Punkt eines Käfigs	CCP	+	+	+	(3,+3)
ringkritischer Punkt	RCP	-	+	+	(3,+1)
bindungskritischer Punkt	BCP	-	-	+	(3,-1)
(non)nuklearer Attraktor	(N)NA	-	-	-	(3,-3)

Tabelle 2.1 Zusammenfassung der vier Arten von kritischen Punkten der Elektronendichte.

Der Vollständigkeit halber soll hier erwähnt werden, daß außerdem die Möglichkeit besteht, daß Gradientenvektoren auch an sogenannten nonnuklearen Attraktoren (*nonnuclear attractors*, NNA) enden können [67]. Die Tabelle 2.1 faßt die kritischen Punkte und die entsprechenden Vorzeichen der Eigenwerte λ_n zusammen.

Für ein isoliertes Molekül wird die Anzahl der entsprechenden kritischen Punkte durch die *Poincaré-Hopf-Beziehung* bestimmt:

$$n - b + r - c = 1 \quad (2.61)$$

wobei n die Zahl der Kerne, b die der Bindungspfade (*bond paths*), r die Zahl der Ringe und c die Zahl der Käfige bedeutet. Das Quadrupel (n, b, r, c) wird auch als *charakteristischer Satz* für ein Molekül bezeichnet.

Die stationären Punkte der Elektronendichte können zur Charakterisierung nach Art und Stärke chemischer Eigenschaften herangezogen werden, unter ihnen Aromatizität, Homoaromatizität, Hyperkonjugation [11,12,19,20] und elektrophile aromatische Substitution [68,69].

2.6.3 Zero flux Oberflächen

Da alle Gradientenvektoren an einem Attraktor enden, wird der Raum aufgeteilt in Regionen mit je einem Attraktor. Diese Regionen werden als *atomic basins* bezeichnet, da innerhalb dieses Bereichs alle Vektoren am selben Attraktor enden. Die Grenzen dieser *atomic basins* werden von den Gradientenvektoren nicht überschritten. Somit kann eine Grenzoberfläche für diese *atomic basins* definiert werden

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.62)$$

wobei $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ einem Normalenvektor auf dieser *Zero flux* Oberfläche entspricht. Da für jede dieser Oberflächen das atomare Virialtheorem gültig ist [70], können submolekulare Eigenschaften, wie z. B. Ladungen, durch Integration über die entsprechenden Oberflächen berechnet werden [57, 71, 72].

2.6.4 Die Laplacefunktion

Eine sehr wichtige aus der Elektronendichte ableitbare Funktion ist die Laplacefunktion. Sie ist definiert als die Spur der diagonalisierten Hesse-Matrix

$$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (2.63)$$

Die Laplacefunktion ist negativ ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$) an den Orten, an denen Ladung lokal konzentriert ist, was nach Bader einer hohen potentiellen Energiedichte entspricht. Umgekehrt zeigt die Funktion positives Vorzeichen an Orten, an denen elektronische Ladung vermindert ist. Maxima in der Elektronendichte selbst liefern zwar die Atomorte und die chemischen Bindungen und damit ein Konzept der chemischen Struktur. Aber erst die Laplacefunktion, die viel feiner strukturiert ist als die Elektronendichte, liefert eine zuverlässige Beschreibung von Ladungsdichtereorganisationen, wie sie z. B. bei Bindungsbildung vorkommen. Hierbei ist zu beachten, daß die Maxima und Minima der Laplacefunktion von den Maxima und Minima der Elektronendichte zu unterscheiden sind. Die Laplacefunktion repräsentiert die atomare Schalenstruktur in der Ladungsverteilung. In einer chemischen Verbindung wird die äußere oder Valenzschale, die sog. Valenzschalenladungskonzentration (*valence shell charge concentration*, VSCC) deformiert, und es treten charakteristische Maxima, Minima und Sattelpunkte auf. Die Maxima entsprechen in Zahl, Lokalisierung und Größe dem Elektronenpaarmodell von Lewis [31] und dem VSEPR-Modell von Gillespie [13, 17, 18]. Dadurch wird eine Interpretation der chemischen Reaktivität und Molekülgeometrie ermöglicht. Eine lokale Ladungskonzentration entspricht einer Lewis-Base oder einem Nucleophil, eine lokale Ladungsverminderung einer Lewis-Säure oder einem Elektrophil. Eine Lewis-Säure-Base-Reaktion entspricht daher der Kombination komplementärer Eigenschaften der Valenzschalenladungskonzentration (VSCC) [73–75]. Die Laplacefunktion kann benutzt werden, um chemische Bindungen zu charakterisieren und um reaktive Eigenschaften von Molekülen zu erklären [16, 21–23, 76–78]. So sind sattelförmige Bereiche der negativen Laplacefunktion zwischen den Atomen typisch für eine kovalente Bindung (*shared interaction*). Im Gegensatz hierzu stehen ionische Wechselwirkungen (*closed shell interactions*). Im Falle chemischer Reaktivitäten kann z. B. der Ort eines elektrophilen Angriffs durch die Stelle der größten Ladungskonzentration, der eines nucleophilen Angriffs durch die Stelle der größten Ladungsverminderung ermittelt werden. Ebenso ist eine Charakterisierung von Wasserstoffbrückenbindungen nach Richtung, Art und Stärke möglich [79–89].

2.6.5 Kritische Punkte der Laplacefunktion

Wie bereits erwähnt, bringt die Analyse der Laplacefunktion chemische Eigenschaften eines Moleküls zutage die allein aus der Betrachtung der Elektronendichte nicht hervorgehen. Als

Valenzschalenladungskonzentration wird die Region an Ladungskonzentration in der äußeren Quantenschale eines Atoms betrachtet. Diese bleibt zwar bei Bindungsbildung erhalten, wird aber deformiert und kann auch an einigen Stellen durchbrochen sein. Es ist nun möglich, analog der Charakterisierung der Elektronendichte, die Topologie der Laplacefunktion zu untersuchen. Dabei findet man drei Arten von kritischen Punkten, $(3,+3)$, $(3,+1)$ und $(3,-1)$. Die $(3,+3)$ kritischen Punkte treffen mit den Maxima der VSCC zusammen, d. h. den bindenden und nichtbindenden Ladungskonzentrationen. Somit ist also auch eine quantitative Charakterisierung dieser ausgezeichneten Punkte möglich. Auf die $(3,+1)$ und $(3,-1)$ kritischen Punkte soll hier nicht näher eingegangen werden. Diese können jedoch zur weiteren Charakterisierung der chemischen Reaktivität herangezogen werden [13, 15, 68, 90–92].

Um Valenzschalenladungskonzentrationen zu charakterisieren, ist die Suche von $(3,+3)$ kritischen Punkten in der Laplacefunktion erforderlich. Dies ist numerisch sehr anspruchsvoll, da hier letztlich die vierte Ableitung der Elektronendichte bestimmt werden muß. Insbesondere bei experimentellen Daten stößt man manchmal auf Schwierigkeiten, da diese rausch- und fehlerbehaftet sind. Dies sieht man auch anschaulich an dem zackigen Verlauf der Peaks in einer Reliefdarstellung der Laplacefunktion. Bei theoretischen Daten ist dieser Verlauf erheblich ruhiger. Dennoch gelingt es in den meisten Fällen, die kritischen Punkte in der Laplacefunktion zu lokalisieren und zu charakterisieren.

2.6.6 Bindungselliptizität

Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung chemischer Bindungen bietet das allerdings sehr empfindliche Maß der Bindungselliptizität ϵ

$$\epsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (2.64)$$

In die Definition gehen die zwei negativen Hauptkrümmungen der diagonalisierten Hesse-Matrix λ_1 und λ_2 ein ($\lambda_1 > \lambda_2$), die senkrecht zur positiven dritten Krümmung und damit zur Bindungsebene liegen. Definitionsgemäß enthält diese Ebene auch den bindungskritischen Punkt und entspricht somit einem Maximum an Ladungskonzentration. In Bindungen mit zylindrischer Symmetrie sind die beiden Krümmungen von vergleichbarer Größenordnung und die Bindungselliptizität nimmt Werte um Null an. In Bindungen, in denen eine solche Symmetrie nicht mehr gegeben ist, wie z. B. in solchen mit ausgeprägtem π -Charakter (Doppelbindungen, aromatische, konjugierte und hyperkonjugierte Systeme), nimmt ϵ von Null verschiedene Werte an. So findet Bader Werte von 0.0, 0.23 und 0.45 für Ethan, Benzol und Ethen aus theoretischen Dichten [11]. Die Bindungselliptizität ist daher ein Maß für die Asphärität der Elektronendichte einer Bindung. Zusammen mit der Analyse des Bindungspfades können auch gekrümmte und gespannte Bindungen charakterisiert werden [76, 93].

2.7 Von der Elektronendichte abgeleitete Eigenschaften

Aus einer experimentell oder theoretisch erhaltenen Elektronendichte lassen sich weitere davon abgeleitete Eigenschaften ermitteln, wie das elektrostatische Potential oder Dipol- und Multipolmomente. Diese sollen im folgenden diskutiert werden.

2.7.1 Elektrostatisches Potential

Das elektrostatische Potential (ESP) einer Verbindung wird durch folgende Gleichung definiert:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' \quad (2.65)$$

Hierin bedeuten Z_A die Atomladungen, \mathbf{R}_A die Kernorte und $\rho(\mathbf{r}')$ die Elektronendichte am Ort \mathbf{r}' . Der erste Term beschreibt den Beitrag der Kerne zum ESP, der zweite den der Elektronen. Da die Wirkung entgegengesetzt ist, besitzen die beiden Terme unterschiedliche Vorzeichen. Der negative Gradient des Potentials an einem bestimmten Ort \mathbf{r} ergibt die Kraft, die auf eine positive Punktladung an diesem Ort wirken würde.

Eine weitere Gleichung, die die Elektronendichte mit dem ESP verbindet, ist die Poisson-Gleichung

$$\nabla^2 V(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (2.66)$$

Das ESP ergibt sich als Lösung dieser Gleichung.

Das ESP einer Verbindung ist nicht nur aus quantenchemischen Rechnungen, sondern auch aus einem hochaufgelösten Röntgenbeugungsexperiment zugänglich. Zudem sind die Elektronendichte und das ESP Observable, im Gegensatz zur Wellenfunktion. Zur Berechnung des ESP aus Röntgenbeugungsdaten verwenden wir die Methode von Su und Coppens [94]. Mit dieser Methode ist es möglich, ein aus dem Kristallverband isoliertes Molekül zu betrachten, das aber immer noch die dadurch hervorgerufenen Polarisierungseffekte, die z. B. durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen herrühren, beinhaltet.

Das ESP kann wesentlich zum Verständnis von Moleküleigenschaften, intra- und intermolekularen Wechselwirkungen und kristallographischen Packungseffekten beitragen. Für biologische Systeme ist die Kenntnis von Struktur und Eigenschaften der beteiligten chemischen Verbindungen besonders wichtig, um Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen herstellen zu können. Dies ist eine der wesentlichen Grundlagen des *Molecular Modelling* und *Drug Design* [24–26], bei denen nicht nur geometrische sondern auch elektronische Eigenschaften eine wesentliche Rolle spielen.

Es gibt viele Systeme wo die Kenntnis des ESP hilfreich ist [76, 95, 96], so z. B. bei der Beschreibung der Wechselwirkung von Molekülen, vor allem H-verbrückten und protonierten Systemen. Aber auch bei der Erklärung von Gleichgewichtsgeometrien von Reaktionskomplexen kann über die Deformation der Struktur und des dadurch veränderten ESP der Verlust der elektrostatischen Stabilisierung abgeschätzt werden. Weitere Anwendungen sind die Vorhersage des Orts der Protonierung und die Abschätzung der Lewis-Säure-Base-Aktivität. In besonderer Weise eignet sich das ESP zur Vorhersage eines elektrophilen Angriffs. Gerade für das *Molecular Modelling* spielt das ESP beim Verständnis der molekularen Erkennung eine wichtige Rolle, denn meistens steht man vor dem Dilemma, daß zwar der Wirkstoff oder eine Klasse von Wirkstoffen bekannt ist, nicht aber der strukturell wesentlich kompliziertere Rezeptor. In solchen Fällen ist das ESP wesentlich aussagekräftiger als einfache Punktladungs-, Dipol- und Multipolmodelle, da diese z. B. nicht die Geometrie

der freien Elektronenpaare berücksichtigen. Außerdem stellt es eine Ergänzung zu einfachen HOMO/LUMO-Betrachtungen dar. Zudem können atomare Ladungsverteilungen berechnet werden, welche das gemessene oder berechnete ESP repräsentieren [97–100]. Ein Vergleich des ESP zwischen Theorie und Experiment gibt Hinweise auf Kristallfeld- und Polarisationseffekte. Es besteht aber auch die Möglichkeit, für die Theorie zu testen, was bei einer Rechnung zusätzlich berücksichtigt werden muß, um diese Effekte richtig zu beschreiben (z. B. durch höhere Basissätze oder Berücksichtigung von Elektronenkorrelation).

Ein weiterer wichtiger Punkt ist, daß das experimentelle ESP für große Moleküle im allgemeinen schneller ermittelt werden kann als aus theoretischen *ab initio* Verfahren. Dies ist vor allem bei größeren biologisch relevanten Systemen von Bedeutung, da durch Einsatz der Flächendetektion und intensiven Synchrotronstrahlungsquellen die Meßzeit für diese Systeme nicht wesentlich erhöht wird. Das ESP wurde früher hauptsächlich in Form zweidimensionaler Konturdiagramme dargestellt. Die dreidimensionalen Darstellungen verschiedener Isooberflächen des ESP fördern zudem die chemische Intuition und liefern dem Chemiker ein anschauliches Bild der dreidimensionalen Moleküle und deren Reaktionseigenschaften.

2.7.2 Dipol- und Multipolmomente

Es ist möglich, die Komponenten eines elektrischen Multipolmoments m -ter Ordnung aus der Elektronendichte abzuleiten

$$\mu_{ijk}(m) = \int_V \rho(\mathbf{r}) x^i y^j z^k d\mathbf{r} \quad \text{mit} \quad i + j + k = m \quad (2.67)$$

Diese elektrostatischen Momente einer Ladungsverteilung geben Aufschluß über die Art und Weise dieser Verteilung und eignen sich auch zum Vergleich mit theoretischen oder anderen experimentellen Ergebnissen. Zudem kommt ihnen eine große praktische Bedeutung zu, da sie in Termen zur Berechnung intermolekularer Wechselwirkungen und Gitterenergien von Kristallen vorkommen [1]. Die Röntgenbeugungsmethode hat zudem den Vorteil, daß sie nicht nur den Betrag, sondern auch die Richtung der Multipolmomente angibt. Dies ist auch möglich bei Gasphasenmikrowellenexperimenten, jedoch nicht bei dielektrischen Messungen in Lösung. Im Multipolformalismus repräsentiert der Monopol die Ladung, während die höheren Multipolmomente die Ladungstrennung beschreiben. Das Dipolmoment ist das Multipolmoment erster Ordnung. Spackman gibt eine ausgezeichnete Übersicht über Dipol- aber auch höhere Multipolmomente aus Beugungsdaten [101]. In den meisten Fällen ist das aus Röntgenbeugungsdaten erhaltene Dipolmoment größer als das aus Flüssig- oder Gasphasenmessungen oder theoretischen Rechnungen ermittelte. Diese Erhöhung des Dipolmoments in Kristallen gilt als generelles Phänomen und wird auf induktive Effekte zurückgeführt. Somit sollte es in stark wasserstoffverbrückten Systemen stärker zum Tragen kommen. Der Einfluß verschiedener Multipolverfeinerungsmodelle wird z. B. in [102] diskutiert. Erst kürzlich haben Flensburg et al. die Berechnung von Dipolmomenten aus Bader-Fragmenten vorgestellt [103]. Die Größe des Dipolmoments wird meist in Debye ($1 \text{ D} = 3.336 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$) angegeben.

Quadrupolmomente werden seltener bestimmt, jedoch gibt auch hierzu die Übersicht von Spackman [101] einige Beispiele. Meist erhält man vergleichbare Ergebnisse mit anderen

Techniken, wie aus dem Zeeman-Effekt oder der induzierten Doppelbrechung. Für DL-Asparaginsäure wurde eine relativ gute Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen gefunden [85, 104]. Das Quadrupolmoment wird meist in Vielfachen von 10^{-40} Cm² angegeben. Manchmal ist auch noch die Angabe in Buckingham ($1 \text{ B} = 3.336 \cdot 10^{-40} \text{ Cm}^2$) gebräuchlich.

Die Ermittlung von Dipol- und höheren elektrostatischen Momenten aus Beugungsdaten scheint bisher wenig populär zu sein. Trotzdem gibt diese Methode oft ein viel detaillierteres Bild der entsprechenden Ladungsverteilung und enthält zudem eine große Menge an Information über intermolekulare Wechselwirkungen.

2.8 Phasenproblem

Die Bildgewinnung in der Elektronendichtebestimmung verläuft analog zu anderen optischen Methoden mit Hilfe einer Fouriersummation. In einem Röntgenbeugungsexperiment sind aufgrund von fehlenden Röntgenoptiken nur die Beträge der Struktur faktoren, nicht jedoch deren Phasen zugänglich. Dies ist das kristallographische Phasenproblem, welches von fundamentaler Bedeutung für die Bestimmung der Elektronendichte und damit für die Strukturlösung ist. In wenigen Sonderfällen ist eine Phasenbestimmung über Phasentriplets, anomale Streuung oder Mehrstrahlexperimente möglich [105], jedoch ist der erforderliche Aufwand für eine bestenfalls erzielbare Genauigkeit von 10° extrem hoch.

Bei der Strukturlösung müssen durch geeignete Verfahren, wie die Patterson-Methode oder die direkten Methoden, geeignete Startwerte für die Phasen gefunden werden. Diese werden dann in die Struktur faktorgleichung (2.42) eingesetzt und mittels eines Kleinst-Quadrat-Verfahrens ein Strukturmodell an die gemessenen Daten angepaßt. Die Phasen werden nach jedem Zyklus neu berechnet und dem Modell angepaßt. Dabei muß davon ausgegangen werden, daß die Phasen hinreichend genau bestimmt sind.

Das Phasenproblem spielt deshalb auch bei der Elektronendichtebestimmung nach dem Multipolmodell eine entscheidende Rolle. Für zentrosymmetrische Raumgruppen, bei denen sich das Phasenproblem auf ein Vorzeichenproblem reduziert, wird davon ausgegangen, daß schon das sphärische Atommodell eine hinreichend genaue Approximation zur Berechnung dieser Vorzeichen liefert. Erheblich problematischer ist der Sachverhalt bei nichtzentrosymmetrischen Raumgruppen. El Haouzi et al. [106] haben darauf hingewiesen, daß die oben beschriebene Prozedur zu physikalisch bedeutungslosen Ergebnissen führen kann. Hier kann man nur versuchen, durch verschiedene Verfeinerungsmodelle und eine genaue Analyse der Varianz-Kovarianz-Matrix aus dem Kleinst-Quadrat-Verfahren, möglichst plausible Phasen zu erhalten. Da es äußerst schwierig ist eine solche Plausibilität zu testen, versucht man durch geeignete Restriktionen (*constraints*) in der Verfeinerung eine physikalisch realistische Lösung zu erhalten. Von den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen kristallisiert nur das L-Asparagin Monohydrat in einer azentrischen Raumgruppe und muß deshalb besonders kritisch betrachtet werden.

2.9 Modellbeurteilung

In eine Verfeinerung des Modells gehen sehr viele Parameter ein. Zusätzlich bedient man sich gewisser *constraints*, meist um physikalisch-chemisches Wissen in das Modell mit einzubeziehen. Es ist notwendig, das erhaltene Modell anhand bestimmter Kriterien zu beurteilen.

- Gängige Praxis ist die Angabe von R -Werten (*reliability index*). Hierbei wird die Verfeinerung anhand einer einzigen Zahl beurteilt. Sie gibt an, wie gut das Modell den Daten angepaßt werden kann. Je besser die Übereinstimmung desto kleiner der R -Wert. Es ist möglich, durch Hinzunahme beliebig vieler Parameter eine beliebig gute Übereinstimmung zu erreichen, die jedoch keine physikalische Relevanz mehr besitzt. Daher wird ein weiteres Kriterium herangezogen, welches die Reflex- und Parameterzahl berücksichtigt, der *goodness of fit* S oder GOF.
- Ein weiteres Kriterium für die Güte einer Verfeinerung ist die Restelektronendichte wie sie in Gleichung (2.46) definiert ist. $|F_{\text{calc}}(\mathbf{H})|$ wird aus dem Multipolmodell berechnet. Somit ergibt sich der Anteil der gemessenen Elektronendichte der durch das Modell nicht erklärt wird. Die Restelektronendichte sollte bis auf statistische Schwankungen strukturlos sein.
- Die Dekonvolution thermischer Schwingungen von Multipoleffekten ist für eine physikalische Relevanz des Modells sehr wichtig. Ein direkt anwendbarer Test für die Richtigkeit der atomaren Verschiebungsparameter ist der *rigid bond test*, der von Hirshfeld in die Literatur eingeführt wurde und deshalb auch häufig als Hirshfeld-Test bezeichnet wird [107]. Wenn $z_{\text{A,B}}^2$ die mittlere quadratische Verschiebungsamplitude (*mean square displacement amplitude*, MSDA) des Atoms A in Richtung von Atom B ist, soll für jedes kovalent gebundene Atompaar AB gelten

$$\Delta_{\text{A,B}} = z_{\text{A,B}}^2 - z_{\text{B,A}}^2 = 0 \quad (2.68)$$

Für Atome mit der Ordnungszahl $Z \geq 6$ (Kohlenstoff) sollte $\Delta_{\text{A,B}}$ kleiner als 0.001 \AA^2 sein.

- Die Parameter, ihre Fehler und die aus dem Modell abgeleiteten Eigenschaften und Größen müssen auf ihre chemische und physikalische Plausibilität hin überprüft werden.
- Auch die statische Deformationselektronendichte, wie sie in Gleichung (2.51) definiert ist, kann zur Modellbeurteilung herangezogen werden. Das Ziel einer Multipolverfeinerung ist letztendlich die Ermittlung der statischen Elektronendichte, also jene, bei der im Idealfall thermische und elektronische Effekte vollständig getrennt sind. Diese kann dann z. B. einer topologischen Analyse nach dem Bader-Formalismus unterzogen werden. Da somit nur die statische Elektronendichte betrachtet wird, ist die Qualität der statischen Deformationselektronendichte in diesem Zusammenhang aussagekräftiger als die Restelektronendichte.

